Ueber das

Benachbarte Dihydrotetrazin.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

einer

hohen naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt

von

Wilhelm Bauer

aus Neuenstein.

ACAD.
LUGD BAT.
BIBL.

Tübingen 1901

Verlag von Franz Pietzcker.

Von der Fakultät angenommen am 26. April 1901.

Buchdruckerei G. Schnürlen in Tübingen.

Meinen lieben Eltern

in Dankbarkeit gewidmet.

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Institut der Universität Tübingen auf Veranlassung und unter Leitung des Herrn Professor Dr. H. Freiherrn von Pechmann ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, auch an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer meinen besten Dank auszusprechen für das Interesse und die Unterstützung, welche er meinen Untersuchungen in so reichem Masse hat zu Teil werden lassen.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547016_0142

Inhalts-Verzeichnis.

Seite

Einleitung.

Tetrazole, Tetrazin 1
Nomenklatur 5

Theoretischer Teil.

Bildungsweisen phenylierter Osotetrazine 7
A. Einwirkungsprodukte substituierter Phenylhydrazine auf Diacetyl . . 8
B. Einwirkungsprodukte von Benzhydrazid auf Diacetyl 11
C. Einwirkungsprodukte von Benzhydrazid auf Glyoxal 24
D. Bildung von Osotriazolen aus Dihydrotetrazinen 27

Experimenteller Teil.

A.

Einwirkungsprodukte von Diacetyl auf Benzhydrazid

Diacetylbenzoylhydrazon 32
Diacetylbenzoylosazon 33
c-Dimethyl-2.3-Dibenzoyldihydrotetrazin 35
c-Dimethylmonobenzoyldihydrotetrazin 36
c-Dimethyldihydrotetrazin 39
„ „ -hydrochlorid 42
„ „ -Mercurichlorid 42
„ „ -Silbernitrat 43
Methylierungsversuch von C-Dimethyldihydrotetrazin 44
Benzoylierungsversuche:
1) der freien Base 44
2) des Monobenzoylderivats 46
Silbersalz des Monobenzoyldimethyldihydrotetrazins 49
Äthylester des Monobenzoyldimethyldihydrotetrazins 49
Benzaldimethyldihydrotetrazin 51
Phtalyldimethyldihydrotetrazin 52
Verhalten des Dimethyldihydrotetrazins gegen Oxydationsmittel (Diacetyl) 53
Verhalten gegen Brom:
a) ohne Wasser 54
b) mit Wasser, Darstellung von Dimethylacetylentetrabromid 54

B.

Seite

Einwirkungsprodukte von Glyoxal auf Benzhydrazid

Glyoxalbenzoylosazon 55
Glyoxalbenzoylosazon-Natrium 57
Benzoyldihydrotetrazin 58
Dihydrotetrazin (benachbartes) 59
„ -Chlorhydrat 61

C.

Entstehung von Osotriazolen aus Dihydrotetrazinen

Einwirkung von Natriumnitrit auf Dimethyldihydrotetrazin 61
c-Dimethylosotriazol 62
Mononitrophenyl-c-dimethylosotriazol 64
Dinitrophenyl-c-dimethylosotriazol 65
Monamidophenyl-c-dimethylosotriazol 66
Diamidophenyl-c-dimethylosotriazol 67
Abbau des Amidophenyl-c-dimethylosotriazols. C-Dimethylosotriazol . . 68
Benzoyldimethylosotriazol 69
Diacetylbenzoylhydrazoxim 70
Diacetylsemicarbazoxim 71
Einwirkung salpetriger Säure auf Dihydrotetrazin. Osotriazol 72

D.

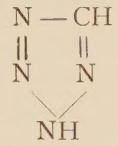
Einwirkungsprodukte von Diacetyl auf p-Oxyphenylhydrazin

Diacetyl-p-oxyphenylmonohydrazon 74
Diacetylmono-p-oxyphenylosazon 75
Diacetyldi-p-oxyphenylosazon 76
Versuch zur Darstellung von Diacetylphenylosazon-p-sulfosäure 77

Einleitung.

Heterocyklische Verbindungen, welche 4 Stickstoffatome im Ringe enthalten, kennt man schon seit längerer Zeit. Hierhin gehört in erster Linie der aus einer Kette von 4 Stickstoffatomen und 1 Kohlenstoffatom zusammengesetzte *Tetrazolring*, dessen Abkömmlinge von Lossen,[1]) Pinner,[2]) Bladin,[3]) von Pechmann,[4]) Thiele[5]) u. a. untersucht worden sind.

Das freie *Tetrazol*

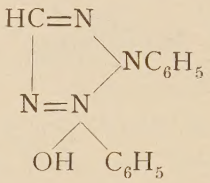


wurde auf verschiedenen Wegen erst von Bladin,[6]) dann von von Pechmann[7]) und Thiele[5]) erhalten und besitzt obige Konstitutionsformel.

Der Tetrazolfünfring zeichnet sich dadurch aus, dass er im Allgemeinen gleiche Beständigkeit besitzt, wie die stickstoffärmeren heterocyklischen Verbindungen und ohne Weiteres eine Behandlung mit den schärfsten Oxydations- und Reduk-

1) An. d. Chem. 263. 101. [1891]
2) Ber. 27. 994. [1894]
3) Ber. 19. 2598. [1886]
4) An. d. Chem. 273. 144. [1893]
5) An. d. Chem. 287. 243. [1895]
6) Ber. 25. 1412. [1892]
7) Ber. 28. 1688. [1895]

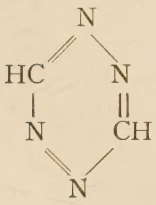
tionsmitteln verträgt. Das freie Tetrazol hat unter dem Einfluss der 4 Stickstoffatome den Charakter einer Säure angenommen und bildet mit Basen Salze, doch giebt es gewisse Phenylderivate desselben, die sogenannten *Tetrazoliumverbindungen* [1]) z. B. das



n-Diphenyltetrazoliumhydroxyd, welche vermöge des fünfwertigen Stickstoffs und der Hydroxylgruppe starke Basen sind.

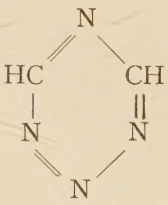
Sechsgliedrige heterocyklische Ringe mit 4 Stickstoffatomen im Komplex könnten theoretisch in 3 verschiedenen Stellungsisomeren auftreten. Je nach der Gruppierung der Stickstoffatome würde man folgende 3 Möglichkeiten erhalten:

I



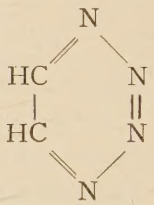
1, 2, 4, 5 oder symmetr. Tetrazin

II



1, 3, 4, 5 oder asymmetr. Tetrazin

III



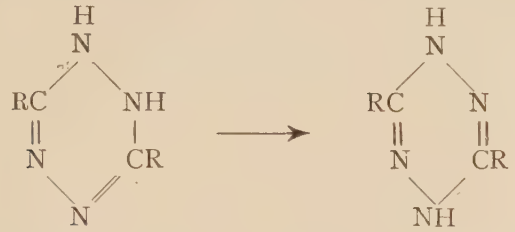
1, 2, 3, 4 oder vicinales Tetrazin.

ad I.

Dihydrierte Abkömmlinge des *symmetrischen* Tetrazins wurden von Pinner 1893 erhalten durch Einwirkung von Hydrazin auf Imidoäther, sie lassen sich weiter zu den

1) von Pechmann und Runge Ber. 27. 2920 [1894]; von Pechmann und Wedekind, Ber 27. 320, [1894], 28. 1688. [1895].

entsprechenden Tetrazinen oxydieren; durch Behandeln mit Säuren lagern sie sich um in Isodihydrotetrazine,[1])



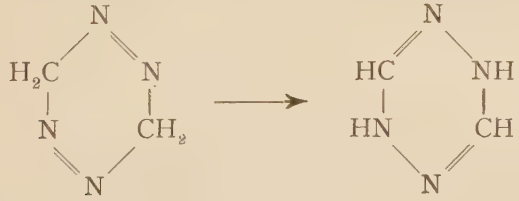
welch letztere nicht mehr oxydiert werden können.

Abkömmlinge des symmetrischen Hexahydrotetrazins sind die von Curtius 1895 entdeckten *Urazine*.[2])

Auch das nichtsubstituierte freie *symmetrische Dihydrotetrazin* wurde schon vor längerer Zeit dargestellt, nur war es nicht als solches erkannt worden.

Wie Hantzsch und Silberrad[3]) in einer im letzten Jahre erschienenen Abhandlung bewiesen, ist das sogenannte Trimethintriazimid von Curtius und Lang[4]) nichts anderes als symmetrisches Dihydrotetrazin. Auch von Ruhemann[5]) und Pellizari[6]) wurde es um dieselbe Zeit aufgefunden.

Es kann leicht aus dem symmetrischen c-Dihydrotetrazin durch Umlagerung mit Salzsäure gewonnen werden:



1) Ber. 26. 2126 [1893]. 27. 984 [1894]. Ann. d. Chem. 297. 221 [1897]
2) J. pr. Chem. 52. 482 [1895].
3) Ber. 33. 80 [1900].
4) J. pr. Chem. 38. 534
5) J. chem. soc. [1899] 1131.
6) Real. accad. dei Linc. [1899] 8. 327—33.

Die Verbindung hat schwach saure Reaktion, giebt jedoch mit Säuren schön krystallisierende Salze.

ad II.

Asymetrische Tetrazine wurden bis jetzt noch nicht dargestellt.

ad III.

Die ersten Abkömmlinge des *benachbarten* Tetrazins wurden von v. Pechmann[1]) im Jahre 1888 erhalten.

Es sind dies die früher *Osotetrazone*, neuerdings nach Brühl *Osotetrazine* genannten Verbindungen, die aus den Osazonen der α-Diketoverbindungen durch oxydierende Mittel unter Ringschluss entstehen.

Erhalten wurden auf diese Weise das

Diphenylosotetrazin $\begin{matrix} HC{=}N{-}NC_6H_5 \\ | \quad\quad | \\ HC{=}N{-}NC_6H_5, \end{matrix}$

sowie das entsprechende c-Mono- und c-Dimethylderivat.

Ausserdem sind noch einige Benzoderivate des benachbarten Tetrazins bekannt:

Die *Phendihydrotetrazine* $C_6H_4 \begin{matrix} NH-N \\ \quad\quad \| \\ NH-N \end{matrix}$

und die *Isophendihydrotetrazine* $C_6H_4 \begin{matrix} N-NH \\ | \quad | \\ N-NH, \end{matrix}$

die von Hempel[2]) resp. Zinke[3]) beschrieben wurden.

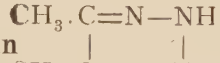
Durch die Entdeckung der Osotetrazine war zugleich auch das Problem gestellt, ihre Muttersubstanzen, das *benachbarte Dihydrotetrazin* und das *benachbarte Tetrazin* selbst zu erhalten.

1) Ber. 21. 2751 [1888].
2) J. pr. Chem. 41. 161 [1890].
3) Ber. 19. 1451 [1886]. 21. 543 [1888].

Dr. H. Auden [1]) versuchte im Jahre 1896 durch Abbau von den phenylierten Osotetrazinen zum freien Tetrazin zu gelangen, doch führten seine Versuche nicht zum Ziele.

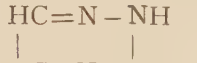
Zweck vorliegender Arbeit war es, an jene Untersuchungen anzuknüpfen und womöglich das einfachste Osotetrazin zu isolieren. Es gelang in der That, einen Weg ausfindig zu machen, der zum

Dimethyldihydrotetrazin



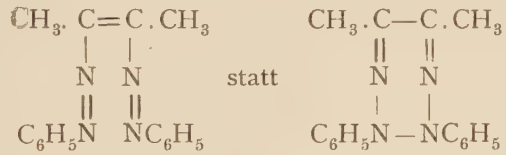
und zum freien

Dihydrotetrazin



führte.

Die Thatsache, dass es gelang, durch glatte Reaktionen die den phenylierten Osotetrazinen zu Grunde liegenden Muttersubstanzen zu erhalten, welch letztere sich als vollkommen beständige Körper erwiesen haben, spricht zugleich auch gegen die von einigen Seiten ausgesprochene Ansicht, dass die Osotetrazine vielleicht *Azokörper* z. B. folgender Konstitution



sein könnten, wobei alsdann eine Wanderung der doppelten Bindung hätte vor sich gehen müssen.

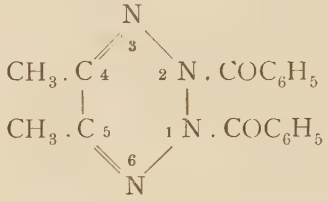
Zur Nomenclatur.

Brühl und M. M. Richter unterscheiden die 3 möglichen Tetrazine in der Weise, dass sie die Stellung der Stickstoffatome durch Ziffern bestimmen.[2]) Da hiedurch jedoch eine Ortsbezeichnung der Substituenten erschwert wird, so ist es

1) Über einige neue Osazone. Dissertation Tübingen 1897.

2) Vgl. pag. 2.

zweckmässiger die betreffenden Tetrazine als *symmetrische*, *asymmetrische* resp. *benachbarte* zu unterscheiden. Die in der Folge beschriebenen Derivate des *benachbarten Dihydrotetrazins* bezeichne ich auf Grund unten stehender Numerierung in der Art, dass dem Substituenten die betreffende Stellungszahl vorgesetzt wird, z. B. ist



als *1,2 Dibenzoyl 4,5 Dimethyldihydrotetrazin* zu bezeichnen. Unter Umständen erfolgt auch die Ortsangabe durch Vorsetzen eines c oder n, so dass obige Verbindung auch *c-Dimethyl, n-Dibenzoyldihydrotetrazin* genannt werden kann.

Theoretischer Teil.

Wie oben erwähnt, lassen sich die aus α-Diketoverbindungen und Phenylhydrazin erhaltenen Osazone sehr leicht durch die verschiedensten Oxydationsmittel zu gefärbten Verbindungen, den Osazonen oxydieren. Der Mechanismus der Reaktion ist ein sehr einfacher:

$$\begin{matrix} HC{=}N{-}NHC_6H_5 \\ | \\ HC{=}N{-}NHC_6H_5 \end{matrix} + O = \begin{matrix} HC{=}N{-}NC_6H_5 \\ | \quad | \\ HC{=}N{-}NC_6H_5 \end{matrix} + H_2O.$$

Namentlich glatt geht die Oxydation mit Eisenchlorid oder Amylnitrit, so dass diese Körper geradezu als Reagentien auf Osazone angewandt werden können. [1])

Auch einfache Hydrazone lassen sich durch Oxydation der Benzalwasserstoffe und Imidwasserstoffe zum Sechsring vereinigen: [2])

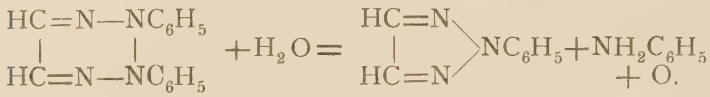
$$\begin{matrix} C_6H_5.CH{=}N{-}NHC_6H_5 \\ C_6H_5.CH{=}N{-}NHC_6H_5 \end{matrix} + O_2 = \begin{matrix} C_6H_5.C{=}N{-}NC_6H_5 \\ | \quad | \\ C_6H_5.C{=}N{-}NC_6H_5 \end{matrix} + 2H_2O$$

Die erhaltenen Osotetrazine sind intensiv rot gefärbte, schön krystallisierende, in Aceton und Benzol schon in der Kälte lösliche Verbindungen, die durch Reduktionsmittel wieder in die Osazone übergehen, am leichtesten durch Erhitzen mit Phenylhydrazin.

1) von Pechmann. Ber. 21. 2752 [1888].

2) Japp u. Klingemann. Ann. der Chem. 247. 222 [1888].
von Pechmann. Ber. 26. 1045 [1893].
Minunni. Gazz. chim. 22. 217 [1893].

Der Abbau der phenylierten Osotetrazine zum einfachen Tetrazin durch Wegoxydierung der Phenylgruppen ist mit ziemlichen Schwierigkeiten verbunden. Alkalische Oxydationsmittel sind ohne Einwirkung, saure dagegen schon im Voraus ausgeschlossen, da diese Osotetrazine Säuren gegenüber ein ganz eigentümliches Verhalten zeigen, indem sie unter Abspaltung der Gruppe $=N.C_6H_5$ in Fünfringe, die sogenannten *Osotriazole* verwandelt werden: [1])



A.

Einwirkungsprodukte substituierter Phenylhydrazine auf Diacetyl.

Von der Erfahrung ausgehend, dass Phenylreste nach Einführung einer NH_2 oder OH-Gruppe weit leichter oxydiert werden können, stellte Auden das p-Äthoxyphenylosotetrazin dar und versuchte es zu oxydieren, [ähnlich wie dies von Pechmann und Baltzer[2]) zur Darstellung des Osotriazols, von Pechmann und Wedekind[3]) zur Gewinnung des Tetrazols aus den substituierten Phenylderivaten mit Erfolg ausführten], es ist ihm jedoch nicht gelungen.

Ebensowenig führten Versuche mit Methylglyoxalsalicylsäureosazon und Acetylpropionylsalicylsäureosazon zum gewünschten Ziele.

Ich stellte nun zunächst noch einige andere im Phenyl substituierte alkalilösliche Phenylosazone dar. Als α-Diketon verwendete ich Diacetyl. Da es mir nicht gelang, aus p. Phenylhydrazinsulfosäure ein Osazon zu erhalten, so machte

1) H. von Pechmann, Ber. 21 2759 [1888]. Ann. der Chem. 262 269 [1891].

2) Ann. d. Chem. 262. 303 [1891].

3) Ber. 28. 1688 [1895].

ich Versuche mit p-Oxyphenylhydrazin, wobei ich als erstes Einwirkungsprodukt das *Diacetyl-p-oxyphenylmonohydrazon*

$$CH_3 . C—CO . CH_3$$
$$\|$$
$$N—NH . C_6H_4 . OH$$

erhielt in Form eines gelben, leicht umkrystallisierbaren Niederschlags. Durch weiteres Behandeln des Hydrazons mit Phenylhydrazin entstand das *Diacetylmono-p-oxyphenylosazon*,

$$CH_3—C=N-NHC_6H_4 . OH$$
$$\|$$
$$CH_3—C=N-NH . C_6H_5.$$

das sich aus der alkoholischen Lösung der Komponenten nach einigem Stehen in weissen Blättchen abschied. Auf gleiche Weise gelangte ich schliesslich von dem Diacetyl-p-oxyphenylhydrazon durch vorsichtiges Behandeln mit p-Oxyphenylhydrazin zum *Diacetyl-di-p-oxyphenylosazon.*

$$CH_3-C=N-NHC_6H_4 . OH$$
$$|$$
$$CH_3—C=N—NHC_6H_4OH.$$

Diese Osazone sind sehr empfindliche Körper und zwar das dihydroxylierte noch mehr wie das monohydroxylierte. Sie lösen sich leicht in Alkalien, mit konzentrierter Schwefelsäure geben sie grünbraune Färbungen. Beim längeren Aufbewahren färben sie sich selbst im Dunkeln und wohlverschlossen allmählich braun unter Auftreten eines anilinähnlichen Geruchs.

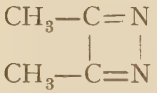
Werden die Osazone mit Oxydationsmitteln behandelt, so erhält man sofort Rotfärbung, so mit Eisenchlorid, Bleisuperoxyd und Schwefelsäure u. a. Diese Rotfärbung schlägt auf Zusatz von Alkali oder bei Anwendung alkalischer Oxydationsmittel z. B. alkalischer Ferricyankalilösung beim monohydroxylierten Osazon sofort in prächtiges Kirschrot, beim dihydroxylierten in intensives permanganatähnliches Violett um.

Diese Färbungen sind jedenfalls durch Bildung der betreffenden Osotetrazine zu erklären, für welche ja die Rotfärbung charakteristisch ist; doch gelang es auf keine Weise, dieselben als solche zu isolieren, da sie zu unbeständig sind. Nach kurzem Stehen tritt Entfärbung der roten Lösung, Abscheidung schmieriger Produkte und Zerstörung des Moleküls ein, ebenso erfolgt beim Ansäuern alsbald eine tiefgreifende Umsetzung.

Da die Darstellung derartiger Osotetrazine Schwierigkeiten bereitete, so wurde ein anderer Weg eingeschlagen, indem ich statt der schwer spaltbaren alkylierten Hydrazine die leicht verseifbaren acylierten Hydrazine verwendete; und zwar ging ich aus von Benzhydrazid.

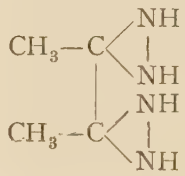
Curtius hat bei seinen Untersuchungen über das freie Hydrazin[1]) auch dessen Einwirkungsprodukte auf Diacetyl einer näheren Betrachtung unterzogen und erhielt dabei zwei Körper, die er als

Dimethylaziäthan



und

Dimethylbishydrazimethylen



bezeichnete; es musste deshalb das Verhalten von Säurederivaten des Hydrazins dem Diacetyl gegenüber besonders interessant sein.

1) J. pr. Ch. [2] 44, 174 [1891].

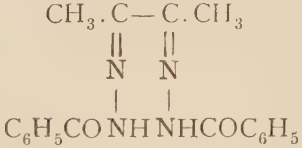
B.

Einwirkungsprodukte von Benzhydrazid auf Diacetyl. Darstellung von Dimethyldihydrotetrazin.

Es zeigte sich zunächst, dass Benzhydrazid ganz ähnlich wie Phenylhydrazin reagierte. Bei Einwirkung der Komponenten in wässriger Lösung wurde, auch bei Anwendung von 2 Mol. Hydrazid auf 1 Mol. Diketon, stets ein Monohydrazon erhalten, das *Diacetylbenzoylhydrazon*

$$\begin{array}{l} CH_3.CO.CO.CH_3 \\ +NH_2.NHCOC_6H_5 \end{array} = \begin{array}{l} CH_3.C.CO.CH_3 \\ \quad\quad\quad\

Das *Diacetylbenzoylosazon*



kann jedoch auch direkt aus den Komponenten erhalten werden, wenn man sie in alkoholischer Lösung unter Druck auf einander einwirken lässt.

Das farblose mikroskopische Blättchen bildende Osazon löst sich sehr leicht in verdünnt alkoholischer Alkalilösung mit intensiv goldgelber Farbe und wird durch Säuren wieder unverändert ausgefällt.

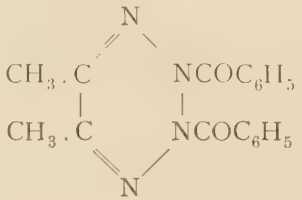
Mit ammoniakalischer Kupferlösung entsteht ein in braunen Nädelchen krystallisierendes Kupfersalz.

Oxydationsversuche des Osazons mit sauren Oxydationsmitteln verliefen bei der Unlöslichkeit des Körpers resultatlos, jedoch gelang die Oxydation in alkalischer Lösung.

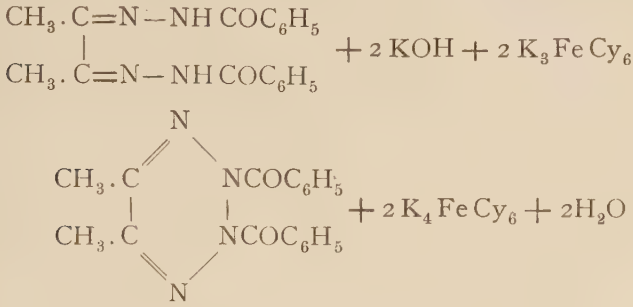
Wird die gelbe Lösung des Osazons in der berechneten Menge verdünnt alkoholischen Alkali's mit einem nicht zu grossen Überschuss gesättigter Ferricyankalilösung versetzt, so scheiden sich unter ziemlicher Erwärmung rötliche Flocken aus, während zugleich der Geruch von Benzoësäureester auftritt.

Eine Untersuchung des abgeschiedenen Reaktionsprodukts, das sich aus heissem Alkohol leicht in prächtigen Nadeln krystallisiert erhalten liess, ergab, dass dasselbe 2 H weniger besitzt, als das Osazon und hiemit nichts anderes als das gesuchte

Dimethyldibenzoylosotetrazin (resp. *dihydrotetrazin*)

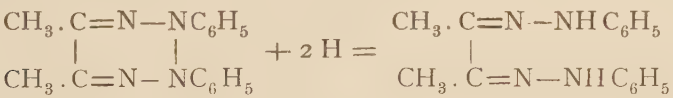


sein konnte. Die Reaktion verlief analog den schon oben erwähnten Bildungsreaktionen der Osotetrazine:



Das Dimethyldibenzoyldihydrotetrazin bildet schneeweisse schöne Nadeln und zeichnet sich durch grosses Krystallisationsvermögen aus, unterscheidet sich jedoch durch seine Farblosigkeit auffallend von den durchweg gefärbten Osotetrazinen; so dass man annehmen muss, dass die färbenden Eigenschaften der letzteren durch die am Stickstoff haftenden Phenyl-Gruppen bedingt sind. Ausserdem unterscheidet es sich von den Osotetrazinen noch in folgenden 2 Punkten:

1) Die N-Diphenylosotetrazine gehen durch reduzierende Mittel leicht wieder in Osazone über, so erhält man aus dem Dimethyldiphenylosotetrazin durch Erhitzen mit Phenylhydrazin glatt wieder das Diacetyldiphenylosazon

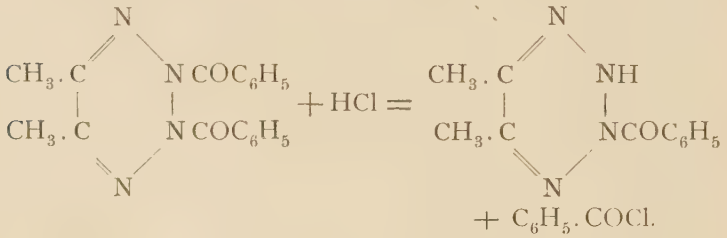


Nicht so bei dem Dimethyldibenzoyldihydrotetrazin, auf welches Phenylhydrazin nur als Base wirkte und beim Erhitzen eine Benzoylgruppe abspaltete unter Bildung von Benzoylphenylhydrazin $C_6H_5 . NH . NHCOC_6H_5$, das durch Schmelzpunkt und Krystallform identifiziert wurde.

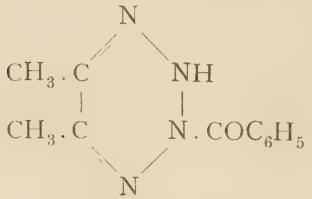
2) Alle N-Diphenylosotetrazine sind gegen Säuren sehr empfindlich. Wie schon oben erwähnt, gehen dieselben unter Abspaltung von NC_6H_5 in Fünfringe, die soge-

nannten *Osotriazole* über.[1]) Auffallender Weise sind die nicht N-phenylierten Dihydrotetrazine gegen Säuren so beständig, dass sie sogar mit konzentrierter Salzsäure unter Druck erhitzt werden können, ohne obige Umwandlung zu erfahren. Es gelang jedoch die Überführung in den Triazol-Fünfring auf anderem Weg, wie weiter unten gezeigt werden wird.

Wird das Dimethyldibenzoyldihydrotetrazin in der Kälte mit konzentrierter Salzsäure übergossen, so verschwinden die Nadeln rasch, es entsteht eine trübe Lösung, die intensiv nach Benzoylchlorid riecht, und nach kurzem Stehen krystallinisch erstarrt. Die genauere Untersuchung des Vorgangs ergab, dass unter dem Einfluss der Säure eine Benzoylgruppe abgespalten wurde, die mit der HCl Benzoylchlorid bildete:



Das *Monobenzoyldimethyldihydrotetrazin*



wird aus seinem salzsauren Salz durch Bikarbonat freigemacht und isoliert. Während das Dibenzoylderivat in Wasser ganz unlöslich ist, wird dieses am besten aus Wasser umkrystallisiert. Die Verbindung wird auch aus dem Dibenzoylderivat

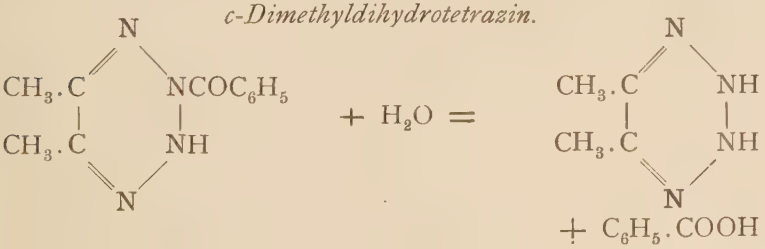
1) von Pechmann Ber. 21. 2756 [1888].
Jonas und von Pechmann Ann. d. Chem. 262. 291 [1891].

durch Abspaltung der Benzoylgruppe mit Alkali erhalten und entsteht deshalb auch, wie sich nachträglich zeigte, bei der Oxydation des Diacetyldibenzoylosazons in alkalischer Lösung neben dem Dibenzoyldimethyldihydrotetrazin als Nebenprodukt, indem in statu nascendi durch das Alkali sofort eine Benzoylgruppe abgetrennt wird, wodurch auch der bei der Oxydation auftretende Geruch nach Benzoësäureester seine Erklärung findet. Es lohnt sich daher, das Ferrocyankalium-haltige Filtrat vom Dibenzoylprodukt auf das Monobenzoylprodukt zu verarbeiten.

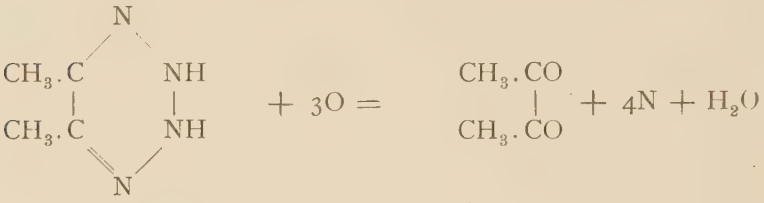
Das Monobenzoyldimethyldihydrotetrazin hat die Eigenschaften einer schwachen Base und Säure. Es bildet mit starker Salzsäure ein schön krystallisierendes salzsaures Salz, das jedoch mit viel Wasser dissociirt. Andererseits reagiert die wässrige Lösung des Körpers schwach sauer, auch löst sich derselbe sofort in Alkalien, sogar in normalen Karbonaten unter Kohlensäure-Entwicklung auf. Die alkalische Lösung giebt bei vorsichtigem Ansäuern eine Fällung, die sich im Überschuss von Säure sofort wieder löst. Die Lösung in der berechneten Menge Alkali giebt mit den meisten Metallsalzen unlösliche Niederschläge, von denen das Silbersalz analysiert wurde.

Die Abspaltung der zweiten Benzoylgruppe gelingt nicht so rasch. Selbst nach längerem Kochen mit Säuren oder Alkalien zeigt sich noch viel unveränderte Substanz. Einfach und glatt gelingt sie durch Erhitzen mit Salzsäure unter Druck. Man erhält so schliesslich das gesuchte

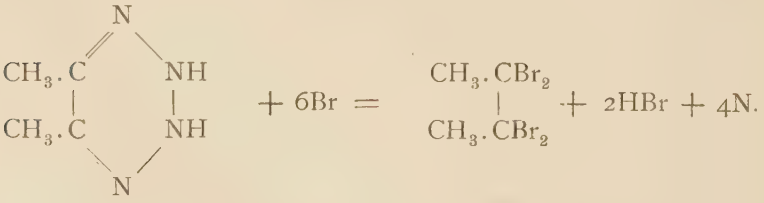
c-Dimethyldihydrotetrazin.



Aus dem zunächst entstehenden salzsauren Salz des Körpers kann mit Hilfe von Silberoxyd oder Pottasche die freie Substanz isoliert werden. Sie hat die Eigenschaften einer schwachen Base und bildet schön krystallisierende Salze, reagiert jedoch neutral. Mit Schwermetallsalzen entstehen Doppelverbindungen. Durch heisses Behandeln mit starken Oxydationsmitteln in saurer Lösung entweicht der ganze Stickstoff unter Entstehung von *Diacetyl* nach der Gleichung:



Analog ist das Verhalten gegen Brom, durch welches der Körper in wässriger Lösung in ein Tetrabromderivat des Butans, das von Faworsky[1]) zuerst beschriebene *Dimethylacetylentetrabromid* übergeführt wird unter Entweichung des Gesamtstickstoffs nach der Gleichung:



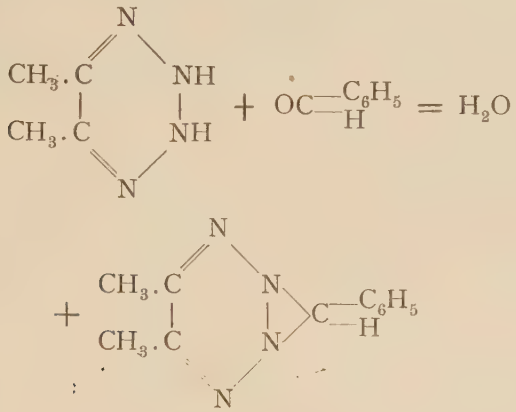
Bei Abwesenheit von Wasser, z. B. in Chloroformlösung entsteht mit Brom nur ein bromwasserstoffsaures Salz ohne Sprengung des Rings.

Die Base ist sehr reaktionsfähig und vermag auch mit Aldehyden z. B. Benzaldehyd, ebenso mit Phtalsäureanhydrid unter Wasseraustritt Verbindungen einzugehen.

Was die Konstitution dieser Kondensationsprodukte anbelangt, so sind wahrscheinlich die zwei benachbarten Imid-

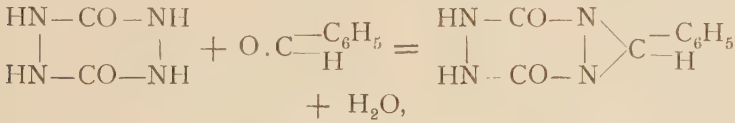
1) J. pr Ch. 42. 144 [1890].

wasserstoffe mit dem Aldehydsauerstoff als Wasser ausgetreten unter Bildung eines Dreirings nach der Gleichung:

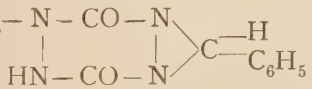


Benzaldimethyldihydrotetrazin

Ähnliche Kondensationsprodukte hydrierter Tetrazine mit Benzaldehyd wurden schon früher beobachtet, so erhielten Curtius und Heidenreich[1]) aus Urazin und Benzaldehyd das *Benzalurazin*



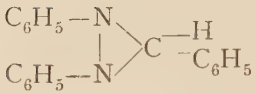
welchem genannte Autoren obige Konstitutionsformel zuschreiben. Analog stellten Busch und Heinrichs[2]) aus Phenylurazin und Benzaldehyd das *Benzalphenylurazin*



dar.

Eine ähnliche Konfiguration besitzt auch das von Cornelius und Homolka[3]) aus Hydrazobenzol und Benzaldehyd gewonnene *Benzhydrazoin*

1) J. pr Ch. 52. 485.
2) B. 33. 455 [1900].
3) B. 19. 2239 [1886].

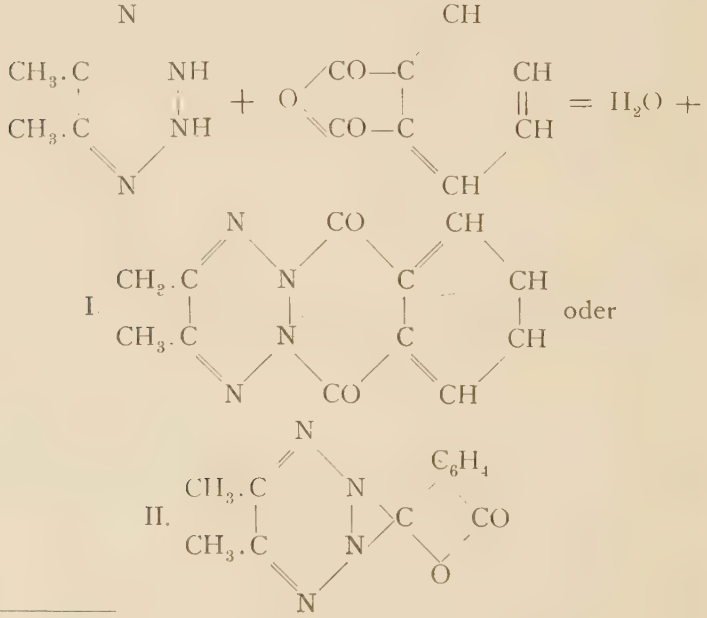


Diesen Verbindungen würde der von Curtius[1]) *Hydrazimethylen* genannte hypothetische diheteroatomige Dreiring

zu Grunde liegen.

Durch Erwärmen mit verdünnten Säuren oder Alkalien wird das Benzaldimethyldihydrotetrazin [oder wie es genauer bezeichnet auch genannt werden kann: Das 1,2 Phenylmethylen- 4,5 Dimethyldihydrotetrazin] leicht wieder rückwärts in die Komponenten gespalten.

Für das *Phtalyldimethyldihydrotetrazin* können zwei Konstitutionsformeln gedacht werden, je nachdem das mittlere Sauerstoffatom oder das einer CO-Gruppe mit den zwei Wasserstoffatomen ausgetreten ist.



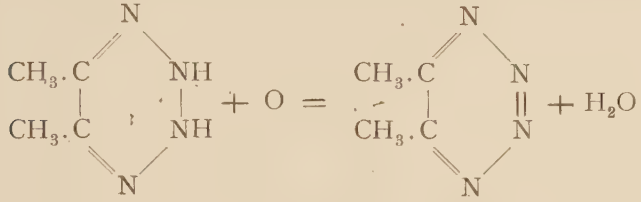
I. oder

II.

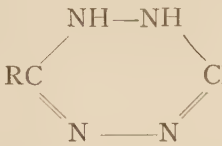
1) J. pr. Ch. [2] 44. 169. 154 [1891].

Formel I würde ein substituiertes Anthrachinon darstellen, in welchem vier Kohlenstoffatome durch Stickstoff vertreten sind. Welcher der beiden Formeln der Vorzug zu erteilen ist, soll durch weitere Untersuchungen erst entschieden werden.

Auffallend und bei Betrachtung der Konstitutionsformel des Dihydrotetrazins unerklärlich bleibt der Umstand, dass es auf keine Weise gelang, durch Wegoxydieren der beiden Imidwasserstoffe zum *benachbarten Tetrazin* selbst zu gelangen, nach der Gleichung:

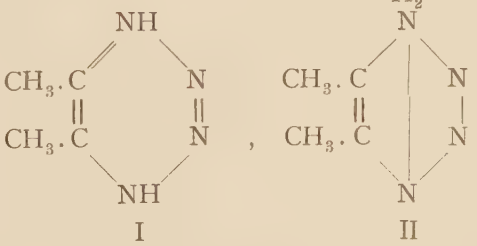


während man aus Analogie mit z. B. dem *Dihydrodiphenyl-*



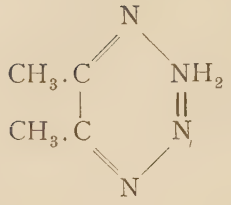
tetrazin [1]) RC CR, dessen Imidwasserstoffe schon durch den Luftsauerstoff oxydiert werden, ein ähnliches hätte erwarten sollen.

Man könnte deshalb versucht sein, eine Umlagerung anzunehmen und dem Dimethyl-Dihydrotetrazin eine andere Konstitutionsformel zu Grunde zu legen, wie etwa die folgenden:



I II

1) Pinner. Ann. d. Chem. 297. 258 [1897].

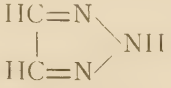
III 

Gegen die ersten beiden Formeln müsste eingewendet werden, dass bei der Oxydation mit Bleisuperoxyd und Schwefelsäure wahrscheinlich die doppelte Bindung zwischen den beiden Kohlenstoffen gesprengt worden wäre, so dass man nicht Diacetyl, sondern möglicherweise Essigsäure oder Oxalsäure als Oxydationsprodukte erhalten hätte.

Formeln II und III würden NH_2Gruppen mit 5wertigem Stickstoff enthalten, die voraussichtlich reduzierend wirken oder doch durch Oxydation sehr leicht angegriffen werden müssten was jedoch durchaus nicht der Fall ist.

Als Beweis dafür, dass die beiden Kohlenstoffatome unter sich einfach, mit zwei benachbarten Stickstoffatomen jedoch doppelt gebunden sind:

spricht der Umstand, dass es, wie später erwähnt werden soll, leicht gelingt, das Dihydrotetrazin in ein Osotriazol überzuführen, für welches die Konstitution:



unzweifelhaft bewiesen ist.

Ausserdem erhält man durch Benzoylierung des Dimethyldihydrotetrazins leicht wieder das ursprüngliche Monobenzoylderivat und neben diesem, wenn auch nur in sehr ge-

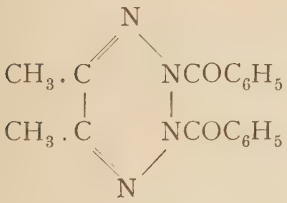
ringen Mengen, das bekannte Dibenzoylderivat, in welchem die 1—2 Stellung der Benzoylgruppen sicher ist.

So lässt sich höchstens annehmen, dass das Tetrazin sich vielleicht intermediär bildet, jedoch durch die Oxydation sofort weiter verändert wird.

Von besonderem Interesse sind die Benzoylierungsprodukte des Dimethyldihydrotetrazins. Zunächst erhält man, wie oben erwähnt, beim Benzoylieren nach Schotten-Baumann das ursprüngliche Monobenzoyl- und daneben etwas Dibenzoylprodukt mit den Benzoylgruppen in 1—2 Stellung. Reines Monobenzoylprodukt erhält man sehr leicht mit Benzoylchlorid und überschüssigem Dihydrotetrazin in Chloroformlösung, nebenbei entsteht salzsaures Dihydrotetrazin.

Wird mit Benzoylchlorid und überschüssigem primärem Natriumcarbonat benzoyliert, so erhält man neben Monobenzoylprodukt merkwürdigerweise grössere Mengen von *Benzoësäureanhydrid*. [1])

Geht man jedoch bereits vom Monobenzoylprodukt aus und benzoyliert dieses, so entsteht nicht das 1,2 Dibenzoylprodukt



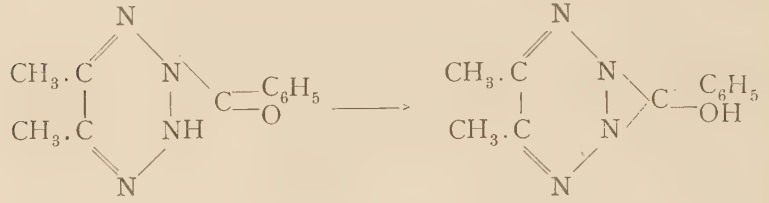
, wie zu erwarten war, sondern ein ihm *isomeres* Dibenzoylderivat von wesentlich anderen Eigen-

1) Diese Bildung von Benzoësäureanhydrid könnte auf verschiedene Weise erklärt werden:

Entweder kann man annehmen, dass sich zunächst an ein Molekül Monobenzoylderivat ein Mol. $C_6H_5 . COCl$ anlagert, indem ein Stickstoff dabei fünfwertig wird, und dass 2 Mol. dieser Anlagerungsprodukte durch 2 Mol. $NaHCO_3$ unter Bildung von NaCl und Benzoësäureanhydrid wieder umgesetzt werden.

schaften. Zur Aufstellung einer Konstitutionsformel der Verbindung führte folgende Überlegung:

Angenommen, dass das Monobenzoylderivat, das sich ja wie eine schwache Säure verhält, in der alkalischen Lösung unter Wanderung des Wasserstoffs vom Stickstoff zum Sauerstoff, in einer Art Endformel[1]) reagierte in folgender Weise:



Nach den Formeln:

$$C_4H_7N_4 . COC_6H_5 + ClCOC_6H_5 = C_4H_7N_4 \begin{matrix} -Cl \\ -COC_6H_5 \\ -COC_6H_5 \end{matrix}$$

$$2\ C_4H_7N_4 \begin{matrix} -Cl \\ -COC_6H_5 \\ -COC_6H_5 \end{matrix} + 2\ NaHCO_3 = 2\ C_4H_7N_4 . COC_6H_5 + 2\ NaCl +$$
$$H_2O + 2\ CO_2 + C_6H_5CO . O . CO\ C_6H_5,$$

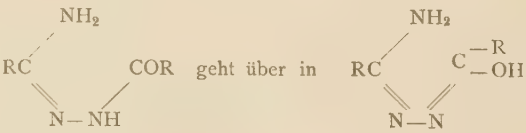
was an die Darstellung von Benzoësäureanhydrid aus Soda und Pyridin nach Minunni erinnert [Gazz. ch. 22. [2] 255. vgl. auch Denninger. J. pr. Ch. [2] 50. 479. [1894]];

oder aber stammt das Anhydrid aus der Wechselwirkung zwischen Benzoylchlorid und Bicarbonat, die, wie ich mich durch einen Versuch überzeugte, beim längeren Zusammenschütteln in der Kälte ebenfalls Benzoësäureanhydrid bilden nach der Gleichung:

$$2\ C_6H_5 . COCl + 2\ NaHCO_3 = 2\ NaCl + H_2O + 2\ CO_2 + C_6H_5 . CO - O - COC_6H_5.$$

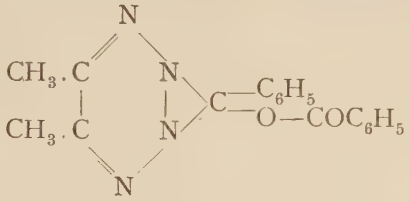
Doch ist hiebei die Ausbeute verschwindend klein gegenüber der Menge, die beim Benzoylieren des Tetrazins entsteht.

1) Derartige Wanderungen von Imidwasserstoffen nimmt z. B. auch Pinner bei den acetylierten Monohydrazidinen an, die ebenfalls sauren Charakter besitzen z. B.:

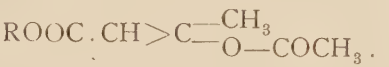


Ann. d. Ch. 297. 226 [1897].

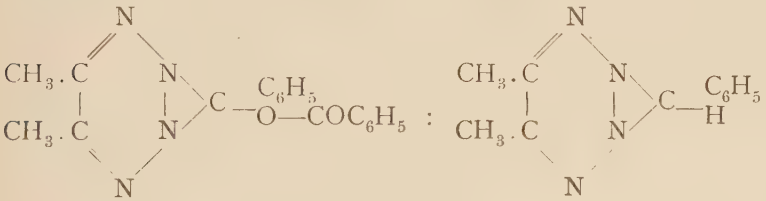
so müsste das isomere Dibenzoylprodukt durch Ersatz des Wasserstoffs mit der Benzoylgruppe folgende Formel haben:



Es hätte diese Konstitution eine gewisse Ähnlichkeit mit den O-Acylderivaten des Acetessigesters z. B.:

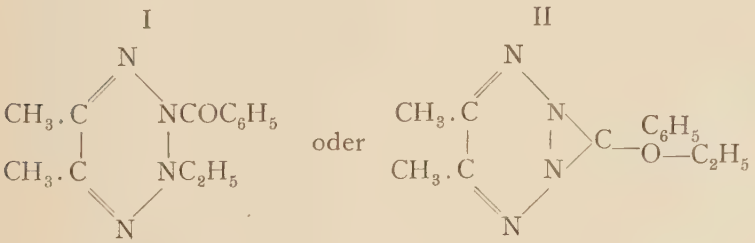


Zwischen dèm oben erwähnten *Benzaldimethyldihydrotetrazin* und dem *isomeren Dibenzoylprodukt* würde alsdann eine gewisse Analogie bestehen, wie die Gegenüberstellung zeigt:



Um einen Beweis für eine derartige Atomgruppierung zu erhalten wurden folgende Versuche gemacht:

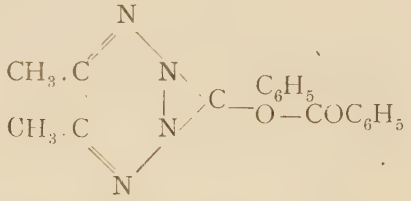
Durch Äthylierung des Monobenzoyldimethyldihydrotetrazins musste ein Derivat erhalten werden, bei welchem das Radikal entweder am Stickstoff oder am Sauerstoff sass:



Nach Formel I musste bei der Spaltung mit Säure Äthyldimethyldihydrotetrazin und Benzoësäure, nach Formel II dagegen Dimethyldihydrotetrazin und Benzoësäureäthylester entstehen.

Es wurde daher das Silbersalz des Monobenzoylderivats mit Jodäthyl verestert.

Der erhaltene Ester löste sich in Säuren in der Kälte, beim Erwärmen schied sich alsbald *Benzoësäureester* ab, während in der Lösung *Dimethyldihydrotetrazin* vorhanden war, ein Beweis, dass die Spaltung entsprechend der Formel II vor sich ging und dem isomeren Dibenzoylprodukt daher mit Recht die Formel:



zukommt. Dasselbe müsste bezeichnet werden als ein *1—2 Phenyl-Benzoyloxymethylen-4—5-Dimethyldihydrotetrazin.*

C.

Einwirkungsprodukt von Benzhydrazid auf Glyoxal. Darstellung von Dihydrotetrazin.

Zur Darstellung des freien Dihydrotetrazins wären zwei Wege in Betracht gekommen.

1) Der Abbau des Dimethyldihydrotetrazins durch vorsichtige Oxydation über die Dikarbonsäure, analog der Darstellung z. B. des N-phenylierten Osotriazols aus Dimethylphenylosotriazol. [1])

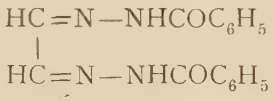
2) Der der direkten Synthese.

1) von Pechmann und Baltzer, Ann. der Chem. 262. 308. [1891].

Da jedoch die Einwirkung kräftiger Oxydationsmittel gleich zur Abspaltung des Stickstoffs führte, so wurde der zweite Weg eingeschlagen, indem ich anstatt von Diacetyl von der einfachsten α-Diketoverbindung, dem *Glyoxal* ausgieng. Die sich abspielenden Vorgänge und die schliesslich erzielten Endprodukte sind die vollkommenen Analoga der beschriebenen.

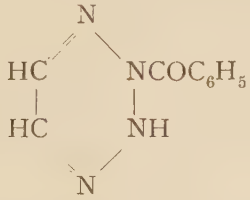
Durch Zusammenbringen der Komponenten wird mit Umgehung des Hydrazons sofort ein Osazon, das

Glyoxalbenzoylosazon



erhalten. Die alkoholisch alkalische Lösung wird genau wie bei dem Diacetylosazon mit Ferricyankalium oxydiert, doch ist zu bemerken, dass als Oxydationsprodukt kein Dibenzoylderivat, sondern nur das

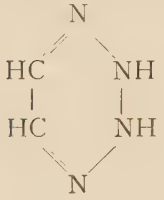
Monobenzoyldihydrotetrazin



erhalten, und eine Benzoylgruppe abgespalten wird. Dasselbe unterscheidet sich von dem Dimethylderivat durch grössere Löslichkeit in Wasser, leichteres Krystallisationsvermögen und stärker negativen Charakter, indem die wässrige Lösung blaues Lackmuspapier sofort rötet. Doch bildet es mit konzentrierter Salzsäure ebenfalls noch ein in derben Prismen krystallisierendes, durch Wasser aber sofort dissoziierendes salzsaures Salz.

Durch Erwärmung mit Salzsäure unter Druck wird auch die zweite Benzoylgruppe abgespalten und das

Dihydrotetrazin



als salzsaures Salz erhalten, aus dem die freie Base analog dem Dimethylderivat isoliert werden kann.

Dieselbe bildet eine farblose, äusserst hygroskopische Krystallmasse, ein Umstand, der ihre Isolierung sehr erschwert; die Reaktion ist neutral, gegen Oxydationsmittel, starke Säuren etc. ist sie im Allgemeinen etwas empfindlicher als das methylierte Produkt.

Da sie sich in ihrem chemischen Verhalten dem Dimethylderivat vollkommen anschliesst, andererseits die Ausbeuten sehr minimale genannt werden müssen, so wurden nach Charakterisierung der Base keine weiteren Derivate derselben dargestellt.

Die benachbarten Dihydrotetrazine entsprechen in ihrem chemischen Verhalten im Allgemeinen den Voraussetzungen, die man aus Analogie mit andern ähnlich zusammengesetzten heterocyklischen Ringen annehmen durfte.

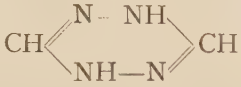
Während das aus einem Ring von 4 Stickstoffatomen und nur 1 Kohlenstoffatom bestehende Tetrazol durch die Anhäufung der Stickstoffe zur Säure geworden ist, besitzt der aus 4 Stickstoff- und 2 Kohlenstoffatomen zusammengesetzte Tetrazinring schwach basischen Charakter, der in dem C-Dimethylderivat noch etwas stärker bemerkbar ist, jedoch durch Einführung einer negativen Gruppe z. B. $-COC_6H_5$ sehr zurückgedrängt werden kann.

Beim Überhitzen der Dämpfe erfolgt Verpuffung.

Von Interesse ist ein Vergleich der Eigenschaften des benachbarten Dihydrotetrazins mit dem ihm isomeren

von Hantzsch und Silberrad[1]) u. a. in den letzten Jahren hergestellten

symmetrischen Dihydrotetrazin



wobei sich manche Ähnlichkeiten bezüglich Löslichkeit, Hygroskopizität, Verhalten gegen Metallsalze, gegen Säuren u. a. ergeben.

Die Schmelzpunkte liegen beim symmetrischen alle höher, auch reagiert dasselbe schwach sauer und scheint in chemischer Beziehung überhaupt indifferenter zu sein, auch lässt es sich nicht benzoylieren.

Analog ist jedoch bei beiden Tetrazinen das Verhalten gegen salpetrige Säure.

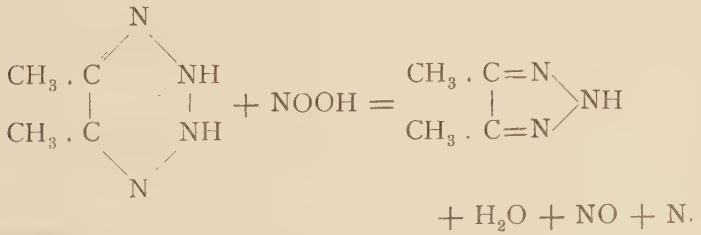
D.

Bildung von Osotriazolen aus Dihydrotetrazinen.

Durch Einwirkung gasförmiger salpetriger Säure auf Dimethyldihydrotetrazin wird zunächst ein schwerlösliches Nitrosierungsprodukt erhalten, das jedoch zu zersetzlich ist, um isoliert werden zu können. Dasselbe verschwindet alsbald wieder; wenn man sodann das Reaktionsprodukt untersucht, so zeigt es sich, dass der Sechsring unter Abspaltung einer Imidgruppe in einen Fünfring, in das

Dimethylosotriazol

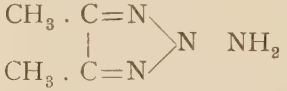
übergegangen ist (Ringverengerung) nach der Gleichung:



1) Ber. 33. 80. [1900].

Es ist dies ein analoger Vorgang zu der Umwandlung der N-phenylierten Osotetrazine in N-phenylierte Osotriazole durch Erhitzen mit Salzsäure und Eisenchlorid.[1])

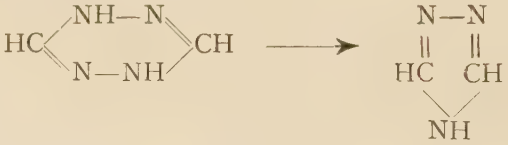
Dass der Fünfring nicht schon etwa vorher vorhanden war und die Konstitution des Tetrazins folgende:



gewesen wäre, ist bei der grossen Beständigkeit des Körpers gegen oxydierende Mittel, namentlich auch gegen Fehlingsche Lösung und bei der geringen Basizität undenkbar. Sodann giebt er weder die Carbylaminreaktion noch die Senfölprobe noch eine andere charakteristische Reaktion für primäre Amine.

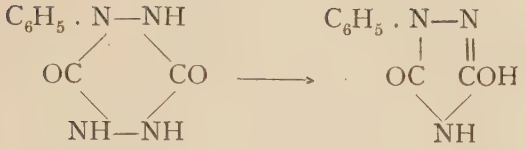
Ausserdem entsteht aus Dimethyldihydrotetrazin bei der Oxydation mit Bleisuperoxyd und Schwefelsäure alsbald Diacetyl, Dimethylosotriazol dagegen wird nur langsam davon angegriffen und giebt dann Oxalsäure resp. Kohlensäure.

Derartige Übergänge von Tetrazinen in Triazole durch Einwirkung von Stickstofftrioxyd wurden übrigens schon mehrfach beobachtet, so z. B. von Pinner bei den Isodihydrotetrazinen.[2]) Hantzsch und Silberrad bekamen aus dem symmetrischen Dihydrotetrazin durch Stickstofftrioxyd das 1, 2, 4 Triazol:[3])

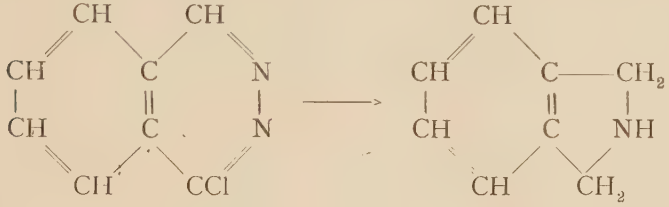


Busch und Heinrichs gelang es durch dieselbe Reaktion das Phenylurazin in Phenylurazol[4]) überzuführen:

1) Ber. 21. 2759 [1888]. Ann. d. Ch 262. 269 [1891].
2) Ann. d. Ch. 297. 238 [1897].
3) Ber. 33. 85 [1900].
4) Ber. 33. 455 [1900].



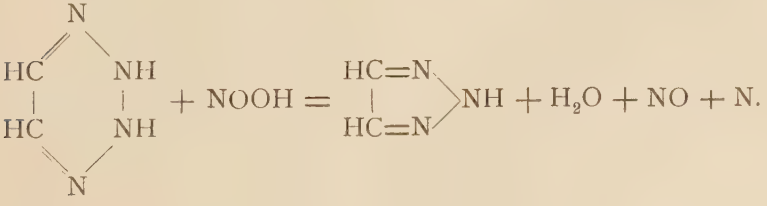
Eine andere Umwandlung eines Sechsrings in einen Fünfring beschrieben Gabriel und Neumann, welche aus Chlorphtalazin durch Reduktion mit Zink und Salzsäure Dihydroisoindol[1]) erhielten:



Das C-Dimethylosotriazol ist insofern von besonderem Interesse, als es das erste Osotriazolderivat darstellt, das nur am Kohlenstoff nicht auch zugleich am Stickstoff substituiert ist. Sein Verhalten ist dem des Osotriazols ganz analog, nur hat es einen höheren Schmelzpunkt und krystallisiert mit 3 Mol. Krystallwasser.

Der Imidwasserstoff hat schwach saure Natur und lässt sich leicht durch Metalle, auch durch die Benzoylgruppe ersetzen. Mit konzentrierten Säuren entstehen unbeständige Salze.

Es war nun von Interesse, das Dihydrotetrazin selbst mit Stickstofftrioxyd zu behandeln. Auch hier verlief die Reaktion in ganz analoger Weise, wie beim C-dimethylierten Derivat, indem unter Abspaltung einer Imidgruppe das freie *Osotriazol* entstand:



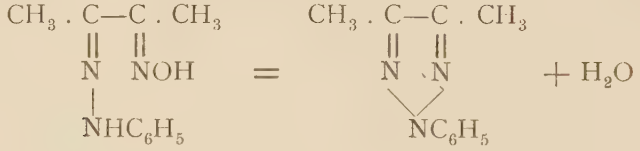
2) Ber. 26. 525.

Dasselbe ist von von Pechmann und Baltzer[1]) zuerst auf anderem Wege dargestellt worden.

Ein direkter Vergleich, der nach beiden Methoden gewonnenen Osotriazole ergab ihre vollständige Identität, wodurch auch zugleich die Konstitution des C-Dimethylosotriazols bewiesen ist.

Zur Darstellung des C-Dimethylosotriazols auf anderem Wege wären a priori zwei Methoden denkbar:

1) Die Wasserabspaltung aus einem geeigneten Hydrazoxim, analog der Darstellung der N-phenylierten Osotriazole durch von Pechmann:[2])



2) Der Abbau des C-Dimethyl-N-phenylosotriazols durch Wegoxydation des Phenylrests:

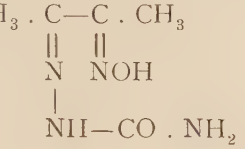
Zunächst wurde die erstere der beiden Methoden versucht und zu diesem Zweck aus Isonitrosomethylaceton und Benzhydrazid das *Diacetylbenzoylhydrazoxim* dargestellt:

Doch konnte weder mit Phosphorchloriden, noch mit Essigsäureanhydrid oder einem andern Kondensationsmittel ein Ringschluss erzielt werden; ebensowenig hatten Versuche mit

1) Ann. d. Ch. 262. 320 [1891].
2) Ann. der Chem. 262. 270 [1891].

dem zu diesem Zweck aus Semicarbazid und Isonitrosomethylaceton gewonnenen

Diacetylsemicarbazoxim



den gewünschten Erfolg.

Es wurde nunmehr die zweite Methode in Angriff genommen. Um die Phenylgruppe gegen Oxydation weniger widerstandsfähig zu machen, wurde das Dimethylphenylosotriazol erst nitriert, wobei ein Mono- und Dinitroprodukt gewonnen wurde; die Nitrierungsprodukte liessen sich leicht zu den entsprechenden Aminen reduzieren.

Werden diese Amidoderivate in verdünnt schwefelsaurer Lösung mit Kaliumpermanganat der Oxydation unterworfen, so wird in der That die Phenylgruppe abgespalten und man erhält genau denselben Körper, den man aus Dimethyldihydrotetrazin mit Stickstofftrioxyd gewonnen hatte, wodurch die Konstitution des letzteren direkt bewiesen ist. Die Identität der beiden Produkte wurde durch direkten Vergleich ihrer Eigenschaften sowie durch Darstellung der Benzoylderivate erbracht.

Der experimentelle Teil zerfällt in 4 Abschnitte.

Der erste behandelt die Körper, die zur Darstellung des Dimethyldihydrotetrazins führten,

der zweite das Dihydrotetrazin,

der dritte den Übergang der Tetrazine in Osotriazole und

der vierte die Versuche mit p-Oxyphenylhydrazin und Diacetyl.

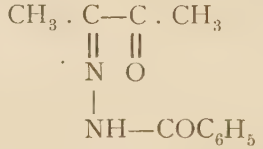
Experimenteller Teil.

A.

Einwirkungsprodukte von Diacetyl auf Benzhydrazid. Dimethyldihydrotetrazin.

Das zu den folgenden Versuchen nötige Diacetyl wurde nach der vorzüglichen Vorschrift von von Pechmann [1]) aus Methylacetessigester hergestellt, von welchem 500 gr verarbeitet und daraus 130 gr Diacetyl gewonnen wurden. Benzhydrazid bereitete ich nach der Vorschrift von Curtius [2]) aus Benzoësäureäthylester und käuflicher Hydrazinlösung.

Diacetylbenzoylhydrazon.



1 T. Diacetyl wird in 6 Teilen Wasser gelöst, mit einer klaren Lösung von 1,6 T. Benzhydrazid in Wasser versetzt und etwas erwärmt. Nach kurzer Zeit erstarrt die ganze Masse zu einem Krystallbrei weisser Blättchen; dieselben werden abgesaugt, erst mit Wasser dann Alkohol und Äther gewaschen und getrocknet. Ausbeute ist theoretisch. Der Körper ist sofort analysenrein.

1) Ber. 24. 3955 [1891].
2) J. pr. Chem. 50. 295 [1894].

Weisses, krystallinisches Pulver, unlöslich in den meisten Lösungsmitteln, nur wenig löslich in heissem absolutem Alkohol, reichlicher in Eisessig, wobei die Lösung himbeerrot wird (siehe weiter unten). Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist farblos und giebt weder mit Dichromat noch mit Eisenchlorid besondere Färbungen.

In Alkalien löst es sich mit gelber Farbe und wird durch Säure wieder weiss gefällt. Der Schmelzpunkt ist unscharf bei 167^0, völliges Klarwerden erst bei 185^0.

Analyse des nicht umkrystallisierten Körpers:

I. 0,1176 gaben 0,2785 CO_2 und 0,0596 H_2O

II. 0,1105 „ 13,9 ccm N bei 14^0 und 731 mm B

für $C_{11} H_{12} N_2 O_2 = 204$

berechnet:	gefunden:
C 64,8	64,6
H 5,9	5,6
N 13,8	14,3

Wird das Hydrazon aus heissem Eisessig umkrystallisiert, so erhält man einen Körper, der bei $286,5^0$ schmilzt, also volle 100^0 höher, sonst jedoch sich ganz ähnlich verhält. Es ergab sich, dass das Diacetylbenzoylosazon entstanden war.

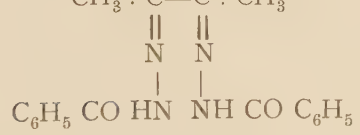
I. 0,1741 Substanz gaben 0,4247 CO_2 und 0,0862 H_2O

II. 0,1608 „ „ 24,5 ccm N bei 11^0 und 736 mm B

für $C_{18} H_{18} N_4 O_2 = 322$

berechnet:	gefunden:
C 67,0	66,5
H 5,6	5,5
N 17,4	17,6

Diacetylbenzoylosazon.



Während in wässriger Lösung die Komponenten nur das Hydrazon bilden, erhält man in alkoholischer Lösung durch Erhitzen unter Druck das Osazon.

Eine heisse Lösung von 3,5 T. Benzhydrazid in 7 ccm Alkohol wird mit 1 T. Diacetyl versetzt und die Lösung in ein Einschmelzrohr eingefüllt. Beim Erkalten krystallisiert das Hydrazid wieder unverändert aus. Nun wird das geschlossene Rohr 6 Stunden auf 100° erhitzt. Nach dem Erkalten zeigt sich kein Druck beim Öffnen.

Der zu einer weissen mikrokrystallinischen Masse erstarrte Inhalt wird mit verdünntem Alkohol herausgespült, abgesaugt, mit Alkohol und Äther gewaschen und bei niederer Temperatur getrocknet.

Ausbeute: 3,6 T. entsprechend 85—90 % der Theorie.

Weisses mikrokrystallinisches Pulver. Schmelzpunkt 286,5° unter Zersetzung. Wenig löslich in kochendem Eisessig, daraus in sehr kleinen Blättchen krystallisierend, die Lösung wird dabei himbeerrot. Leicht löslich in alkoholisch-wässrigem Alkali mit intensiv goldgelber Farbe, durch Ansäuren wieder unverändert weiss gefällt.

Die alkalische Lösung giebt mit ammoniakalischer Kupfersulfatlösung einen braunen Niederschlag, der aus verdünntem Alkohol in braunen Nädelchen krystallisiert und ein Kupfersalz darstellt.

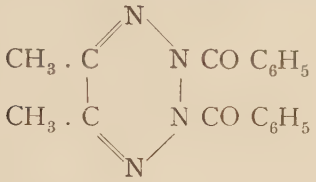
Mit konzentrierter Schwefelsäure und Bichromat entsteht keine charakteristische Färbung, Bülowsche Reaktion giebt das Osazon nicht.

0,2143 Substanz gaben 0,5246 CO_2 und 0,1046 H_2O
0,1320 „ „ 20 ccm N bei 8° C und 739 mm B

für $C_{18}H_{18}N_4O_2 = 322$

berechnet:	gefunden:
C 67,0	66,8
H 5,6	5,4
N 17,4	17,8

4,5-Dimethyl 2,3-dibenzoyldihydrotetrazin.



10 gr Diacetyldibenzoylosazon werden in 20 ccm Alkohol aufgeschlämmt und mit der für zwei Molekül berechneten Menge 10%iger Natronlauge (25 gr) übergossen.

Die erhaltene klare gelbe Lösung wird noch mit wenig Wasser verdünnt (nicht zu viel, da sich sonst das Osazon milchig abscheidet) und unter lebhafter Bewegung in 130 ccm 25%iger Ferricyankaliumlösung eingegossen. Die Masse erwärmt sich von selbst, zugleich tritt Geruch nach Benzoësäureester auf. Nun wird kräftig geschüttelt und noch etwa 1/3 Vol. Wasser zugesetzt, worauf alsdann in der klaren grünlichgelben Lösung ein bräunlicher flockiger Niederschlag schwimmen muss. Derselbe wird abgesaugt. Das Filtrat wird behufs Gewinnung des darin enthaltenen Monobenzoyldimethyldihydrotetrazins bei Seite gestellt. Der gut mit Wasser gewaschene Niederschlag wird in Alkohol in der Wärme gelöst und heiss filtriert; beim Erkalten scheidet sich das Tetrazin in prächtigen weissen Nadeln ab, die gut abgesaugt und mit etwas 50%igem Alkohol abgespült sofort rein sind.

Aus der Mutterlauge kann durch vorsichtigen Zusatz von Wasser noch ein kleines etwas weniger reines Quantum der Verbindung gewonnen werden.

Ausbeute: 4 gr entsprechend ca. 40% der Theorie, bei Anwendung von zu viel Alkali und Ferricyankali vermindert sich die Ausbeute wesentlich.

Lange, glänzendweisse, feine Nadeln, Schmelzpunkt scharf bei 140°. Ziemlich leicht löslich in heissem Alkohol, wenig

in kaltem, unlöslich in Wasser. Es zeichnet sich aus durch grosse Krystallisationsfähigkeit.

I. 0,1737 Substanz gaben 0,4315 CO_2 und 0,0779 H_2O

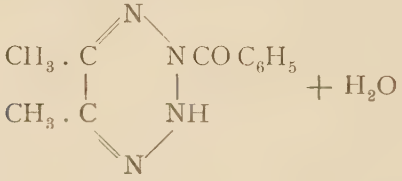
II. 0,0966 „ „ 15 ccm N bei 12 °C und 725 mm B

für $C_{18} H_{16} N_4 O_2 = 320$

berechnet:	gefunden:
C 67,5	67,75
H 5,0	5,0
N 17,5	17,6

Um zu sehen, ob durch reduzierende Mittel das Osazon wieder regeneriert wird, wurde das Tetrazin mit Phenylhydrazin erhitzt, doch wirkte dieses nur als Base, es wurden farblose rhombische Tafeln von Benzoylphenyhydrazin $C_6H_5 . CO\,NH . NH\,C_6H_5$ vom Schmp. 168° erhalten, Reduktion erfolgte nicht.

e-Dimethylmonobenzoyldihydrotetrazin.



Die Verbindung wird auf 2 Wegen erhalten.

1. Durch Verarbeitung des Filtrats vom Dimethyldibenzoylderivat.
2. Aus der Dimethyldibenzoylverbindung durch Abspaltung einer $CO . C_6H_5$ Gruppe.

ad 1)

Das gelbe ferrocyankaliumhaltige, schwach alkalische Filtrat wird mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, bis Lackmuspapier deutlich gerötet wird, und mit ziemlich viel Äther etwa sechsmal ausgeschüttet, wobei der durch das Ansäuern

entstandene flockige Niederschlag sich löst. Wenn nötig, wird nach dreimaligem Ausäthern noch etwas angesäuert.

Der Äther wird abdestilliert, das restierende gelbliche Öl mit wenig Wasser verrührt und kalt gestellt, worauf es in Bälde erstarrt. Die weisse Masse wird nun auf Thon abgepresst und aus 150—200 ccm kochenden Wassers unter Zusatz von etwas Tierkohle umkrystallisiert.

Aus dem Filtrat scheiden sich nach dem Stehenlassen über Nacht weisse Warzen vom Schmelzpunkt 95^0 ab.

Ausbeute: 3 gr.

Dieselben sind vollkommen identisch mit dem nach 2) dargestellten Präparat.

Wird bei der Oxydation mit K_3FeCy_6 zu viel Alkali angewendet, so vermehrt sich die Ausbeute an Monobenzoylprodukt, die an Dibenzoylprodukt vermindert sich dagegen.

ad 2)

Aus der Dibenzoylverbindung erhält man das Monobenzoylderivat auf folgende Weise:

10 gr Dimethyldibenzoyldihydrotetrazin werden in einem geräumigen Becherglas mit 10 gr konzentrierter Salzsäure übergossen. Die Nadeln verschwinden sofort, es entsteht eine trübe Lösung, in der Öltröpfchen schwimmen und die intensiv nach Benzoylchlorid riecht und nach kurzer Zeit krystallinisch erstarrt. Nun wird etwas Wasser zugegeben und unter Umrühren vorsichtig primäres Natriumkarbonat in geringem Überschuss (10—12 gr) zugesetzt und einige Zeit bei Seite gestellt.

Die Monobenzoylverbindung scheidet sich als weisse krümlige Masse ab. Sie wird zerrieben, abgesaugt, mit wenig Wasser gewaschen und aus 300—350 ccm Wasser kochendheiss umkrystallisiert. Die heiss filtrierte Lösung hat die Eigentümlichkeit, sich beim Erkalten erst milchig zu trüben und dann allmählich den Körper in kleinen weissen Krystallwarzen abzuscheiden.

Ausbeute: 6,5 gr = 90% der Theorie.

Die Verbindung krystallisiert mit 1 Molekül Krystallwasser, das sie bei kurzem Erwärmen oder im Vakuum über Ätzkali und Schwefelsäure schon bei gewöhnlicher Temperatur verliert.

Weisses, mikrokrystallinisches Pulver, sehr leicht löslich in allen Lösungsmitteln, in heissem Wasser 1 : 50, wenig in kaltem Wasser; die wässrige Lösung schmeckt schwach bitter und reagiert etwas sauer.

Mit Silbernitrat und Quecksilberchlorid entstehen Niederschläge, desgleichen mit Kupfersulfat und Platinchlorid nach längerem Stehen.

Der Schmelzpunkt liegt bei 95°.

Die Verbindung hat saure und basische Eigenschaften und löst sich sehr leicht sowohl in wässrigen Alkalien wie in Säuren. Aus der Lösung in konzentrierter Salzsäure krystallisieren lange farblose Nadeln eines salzsauren Salzes, das jedoch durch viel Wasser dissoziiert unter Abscheidung der Base.

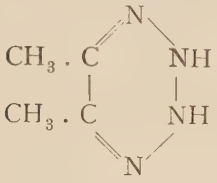
I. 0,1554 Substanz gaben 0,322 CO_2 und 0,0856 H_2O
II. 0,1041 „ „ 0,2164 „ „ 0,0573 „
III. 0,1051 „ „ 22,4 ccm N bei 16 °C und 738 mm B
IV. 0,1394 „ „ 29,2 „ „ „ 11 °C „ 726 „ „
V. 0,2184 „ verloren bei 105° 0,0170 H_2O

für $C_{11} H_{12} N_4 O + H_2O = 234$

berechnet:	gefunden:	
C 56,4	56,5	56,7
H 6,0	6,1	6,1
N 23,9	24,1	23,85
aq 7,7	7,78	

Die Substanz wurde zur Analyse einen Tag lang über Schwefelsäure im Exsiccator getrocknet. Die krystallwasserfreie Substanz krystallisiert nicht und nimmt an der Luft wieder 1 Molekül Wasser auf.

c-Dimethyldihydrotetrazin.



6 gr Monobenzoyldimethyldihydrotetrazin werden in einer Mischung von 5 gr konzentrierter und 20 gr 20%iger Salzsäure warm gelöst, die Lösung wird in ein Einschmelzrohr gefüllt und 6 Stunden auf 95—100° erhitzt; die Temperatur darf nicht viel über 100° steigen, da sonst Zersetzung und Braunfärbung eintritt.

Nach dem Erkalten wird von der krystallinisch abgeschiedenen Benzoësäure, deren Menge 1 Molekül entspricht, abgesaugt, die Säure einigemal mit Wasser nachgewaschen, und das gesamte Filtrat auf dem Wasserbad rasch eingedampft.

Der restierende Sirup erstarrt beim Erkalten zu einer strahlig krystallinischen Masse des salzsauren Salzes der Base, aus welchem dieselbe nach 2 Methoden isoliert werden kann.

Erst wurde nach folgendem Verfahren gearbeitet:

Das salzsaure Salz wurde in wenig Wasser gelöst und feuchtes Silberoxyd im Überschuss zugegeben; das braungefärbte Filtrat mit H_2S vom Silber befreit und im Vakuum eingedampft; der krystallinisch erstarrte Rückstand in Benzol gelöst, filtriert und mit etwas Ligroïn versetzt, worauf die Base auskrystallisierte.

Später wurde diese umständliche Methode verlassen, zumal da bei der Umsetzung mit Silberoxyd teilweise Zersetzung unter Auftreten eines aminartigen Geruchs und Aufschäumen eintritt.

Einfacher gestaltet sich die Isolierung folgendermassen:

Die Lösung des salzsauren Salzes in wenig Wasser wird mit gepulvertem Kaliumkarbonat versetzt bis zum dicken Brei,

dann wird mit Äther übergossen und weiter noch Karbonat zugegeben, bis letzteres unter dem Äther eine krümlige Masse bildet; dieselbe wird nun so oft mit Äther ausgezogen, bis eine Probe ohne Rückstand verdunstet.

Die vereinigten Ätherauszüge werden abdestilliert und der krystallinische Rückstand aus Benzol und wenig Ligroïn umkrystallisiert.

Ausbeute: 2,3 gr aus 6 gr Ausgangsmaterial = 83% der Theorie.[1])

Die freie Base krystallisiert leicht und bildet derbe farblose mitunter scheinbar hexagonale Täfelchen vom Schmelzpunkt 95°. Sie löst sich spielend in Wasser und Alkohol, leicht in warmem Benzol, Chloroform, mässig in Äther, nicht in Ligroïn. Die Reaktion ist neutral.

Beim Überhitzen der Dämpfe, die schwach alkaloïdartig riechen, erfolgt Verpuffung; vorsichtig erhitzt destilliert sie unzersetzt.

Mit Platinchlorid entsteht nach einiger Zeit ein in Wasser ziemlich leicht lösliches Chloroplatinat, das unter dem Mikroskop hübsche würfelförmige Krystalle bildet und bei 215° sich zersetzt.

Das Pikrat ist unlöslich in Äther und Ligroïn, leicht in Wasser und Alkohol, und krystallisiert aus wenig Wasser in grossen gelben Prismen vom Schmp. 124—5°.

Das Oxalat bildet sehr leicht lösliche Nadeln.

Von den Alkaloidreagentien geben Phosphormolybdänsäure einen dicken gelblichweissen, Kaliumwismutjodid einen scharlachroten unlöslichen Niederschlag.

Mit Silbernitrat und Quecksilberchlorid entstehen schön krystallisierende Doppelverbindungen.

Durch schwach oxydierende Mittel wird das Tetrazin nicht angegriffen, so sind Eisenchlorid, Quecksilberoxyd in

1) Aus 60 gr Diacetylbenzoylosazon wurden im günstigsten Falle 12 gr Dimethylosotetrazin erhalten, nicht ganz 60% der Theorie.

Benzol oder Chloroformlösung beim Erhitzen ohne Einwirkung, ebenso Kaliumdichromat und Essigsäure oder Jod-jodkaliumlösung oder Kupferacetat.

Kalte Permanganatlösung giebt auch nach Säurezusatz keine Veränderung, beim Erwärmen erfolgt langsames Entfärben; Kaliumpermanganat und Sodalösung dagegen oxydieren unter Gasentwicklung, überhaupt wirken basische Oxydationsmittel weit energischer ein als saure.

Ammoniakalische Silberlösung giebt nach längerem Kochen einen Silberspiegel.

Fehlingsche Lösung wird auch beim Kochen nicht reduziert, dagegen oxydiert alkalische Ferricyankalilösung sofort unter Gasentwicklung.

Kaliumdichromat oder Bleisuperoxyd und Schwefelsäure oxydieren, namentlich beim Erwärmen, unter heftiger Gasentwicklung und Auftreten des Geruchs von Diacetyl, ebenso giebt Bromwasser sofort eine Trübung und Abscheidung eines Öls unter Gasentwicklung.

Reduktionsmittel haben keine Wirkung.

Analyse:

I. 0,1903 Substanz gaben 0,2996 CO_2 und 0,1282 H_2O

II. 0,1210 „ „ 54,6 ccm N bei 18 °C und 725 mm B

für $C_4 H_8 N_4 = 112$

berechnet:	gefunden:
C 42,85	42,93
H 7,14	7,48
N 50,00	49,80

Die Molekulargewichtsbestimmung des Körpers wurde auf kryoskopischem Wege nach Beckmann mit Wasser als Lösungsmittel vorgenommen:

Gewicht des Wassers: 10,00

Relat. Gefrierpunkt desselben: 5,99° (3mal bestimmt)

Mol. Gefrierpunktserniedrigung: 1890.

Gewicht	% Gehalt	Mittlerer Gefrierpunkt	△	Molgew.	Mittel	Berechnet
I. 0,0912	0,91 %	5,83°	0,16	108	111	112
II. 0,1087	2,00 %	5,66°	0,33	114		

Das benachbarte Dimethyldihydrotetrazin ist isomer mit dem von Pellizari aus Diacetohydrazid hergestellten symmetrischen Dimethyltetrazolin [1]) vom Schmp. 196°.

Salzsaures e-Dimethyldihydrotetrazin.

$C_4H_8N_4 . HCl$

Es wird erhalten, wenn man eine Lösung der Base in absolutem Alkohol mit alkoholischer Salzsäure versetzt und schliesslich absoluten Äther zusetzt, worauf das Salz in schönen weissen Nadeln auskrystallisiert.

Schmelzpunkt nach viertägigem Stehen im Vakuum über Ätzkali 131°.

Zur Analyse wurde es ebenso getrocknet.

I. 0,1568 Substanz gaben 54,2 ccm N bei 18° und 727 mm B

II. 0,1270 „ erforderten 8,45 ccm 1/10 N Silbernitratlösung zur Titration.

III. 0,1154 Substanz erforderten 7,9 ccm 1/10 N Silbernitratlösung zur Titration

für $C_4H_8N_4 . HCl = 148,5$

berechnet:	gefunden:	
N 38,0	38,15	
Cl 23,9	24,2	23,6

e-Dimethyldihydrotetrazin-Quecksilberchlorid.

$C_4H_8N_4 . Cl . HgCl.$

Die Base wird in Wasser gelöst und Merkurichloridlösung zugegeben, bis der entstandene weisse Niederschlag nicht mehr zunimmt; dann wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und aus heissem Wasser umkrystallisiert.

1) Real. accad. dei Lincei 1899. 8. 327—32.

Weisse biegsame Nadeln, leicht löslich in heissem Wasser. Schmp. 145°.

Natronlauge scheidet kein HgO ab, auch nicht beim Erhitzen, Zinnchlorür dagegen sofort Hg, Schwefelwasserstoff HgS.

Bei der Analyse der exsiccatortrockenen Substanz gaben

0,1730 Substanz 0,10435 HgS

berechnet für $C_4H_8N_4 . HgCl_2$ (383):	gefunden:
Hg 52,2	52,0

C-Dimethyldihydrotetrazin-Silbernitrat.

$(C_4H_8N_4)_2 Ag NO_3$

Bringt man einigermassen konzentrierte wässrige Lösungen von Base und Silbernitrat zusammen und lässt sie in der Ruhe stehen, so krystallisieren lange farblose durchsichtige sternförmig gruppierte Prismen aus, die aus heissem Wasser umkrystallisiert werden können.

Die Verbindung ist leicht löslich in warmem Wasser, mässig in kaltem, wenig in Alkohol und Äther. Am Licht wird sie langsam bräunlich.

Schmelzpunkt: 188° unter Zersetzung bei raschem Erhitzen.

Im trockenen Reagenzrohr rasch erhitzt, explodiert sie heftig unter Feuererscheinung und Abscheidung metallischen Silbers.

Die wässrige Lösung wird durch Chloride zersetzt und giebt mit Diphenylamin kräftige Salpetersäurereaktion.

Durch Natronlauge erfolgt goldgelbe Fällung, beim Erhitzen schwarz werdend.

0,2364 Substanz gaben 69,8 ccm N bei 23° und 734 mm B
0,2144 „ „ 0,0793 AgCl.

für $(C_4H_8N_4)_2 AgNO_3 = 394$

berechnet:	gefunden:
N 32,0	32,1
Ag 27,4	27,8

Ammoniakalische Silberlösung giebt mit der Base keine Verbindung.

Methylierungsversuch von e-Dimethyldihydrotetrazin.

1 gr der Base wurde mit 2,5 gr (= 2 Mol.) Jodmethyl in methylalkoholischer Lösung 8 Stunden im Rohr auf 100° erhitzt. Die braun gefärbte Lösung wurde auf dem Wasserbade verdunstet, der Rückstand erstarrte beim Erkalten. Er wurde in absolutem Alkohol aufgenommen und gab nach Zusatz von Äther erst ein Öl, das bald zu weissen Krystallen erstarrte.

Dieselben wurden aus Alkohol und Äther umkrystallisiert.

Schmelzpunkt 98—99°, dann Zersetzung unter Braunfärbung.

Die Verbindung ist sehr hygroskopisch, leichtlöslich in Wasser und Alkohol, nicht in Äther, Benzol etc.

0,1824 brauchten 7,2 ccm $^1/_{10}$ N Silberlösung zur Titration nach Volhardt,

entsprechend 50,1% Jod,

berechnet 50,0% J für $C_4H_8N_4 . CH_3J = 254$.

Der Analyse nach zu schliessen, dürfte ein Jodmethylat vorliegen, indem sich JCH_3 an eines der N-Atome anlagerte.

Methylierungsversuche mit molekularen Mengen Natriummethylat und Jodmethyl führten nicht zu einem fassbaren Produkt.

Benzoylierungsversuche von e-Dimethyldihydrotetrazin.

Diese Versuche verlaufen eigenartig und wurden in grosser Anzahl nach verschiedenen Methoden angestellt, da sie für die Aufklärung der Konstitution von Wichtigkeit sind.

I) Benzoylierung der freien Base.

a) Nach Schotten-Baumann.

Schüttelt man die Base mit Soda und Benzoylchlorid einige Zeit, wäscht das ausgeschiedene Produkt mit Wasser

gut aus und krystallisiert aus verdünntem Alkohol um, so erhält man dünne Nadeln vom Schmelzpunkt 140°, dem Schmelzpunkt des benachbarten Dibenzoyldimethyldihydrotetrazins. Die Ausbeute ist jedoch so gering, dass sie zur Analyse nicht ausreichte.

Die Versuche wurden wiederholt unter folgenden Bedingungen:

b) Mit Bikarbonat.

0,4 gr Base wurden in 10 Teilen Wasser gelöst und mit überschüssigem primärem Natriumkarbonat und Benzoylchlorid 2 Stunden geschüttelt. Es schied sich eine fettige Masse aus, die über Nacht fest wurde. Sie wurde zerrieben, ausgewaschen und mit Wasser ausgekocht, worin sich ein Teil löste und nach eintägigem Stehen in weissen Drusen auskrystallisierte. Er wurde analysiert.

0,1106 Substanz gaben 0,2284 CO_2 und 0,0624 H_2O

für $C_{11}H_{12}N_4O + H_2O = 234$

berechnet:	gefunden:
C 56,4	56,32
H 6,0	6,27

Nach 8tägigem Stehen im Vakuum über Schwefelsäure und Ätzkali waren die Kryställchen oberflächlich verwittert:

0,1087 Substanz gaben 25,3 ccm N bei 18° und 731 mm B.

berechnet:	gefunden:
N 25,92	25,84

Unzweifelhaft besteht der lösliche Teil aus Monobenzoyldimethyldihydrotetrazin, zumal da der Schmelzpunkt mit 95° stimmt, auch ein Gemisch desselben mit früher dargestelltem Monobenzoylprodukt den gleichen Schmelzpunkt hatte.

Der bei der Benzoylierung entstandene in Wasser unlösliche Anteil wurde getrocknet und destilliert. Der Hauptanteil gieng bei 360° über und erstarrte sofort. Aus ver-

dünntem Alkohol umkrystallisiert bildete er farblose Blätter vom F.P. 42°, die keinen Stickstoff enthielten und aus Benzoësäureanhydrid bestanden.

0,1032 gaben 0,2805 CO_2 und 0,0425 H_2O

für $C_{14}H_{10}O_3 = 226$

berechnet:	gefunden:
C: 74,30	74,13
H: 4,4	4,6

Über die Art und Weise der Entstehung von Benzoësäureanhydrid vergl. den theoretischen Teil.

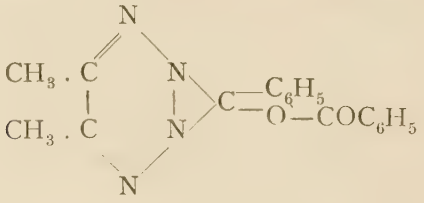
c) In Chloroform.

Am einfachsten und glattesten erhält man das Monobenzoylderivat durch Versetzen von 2 Molekül Dihydrotetrazin mit 1 Molekül Benzoylchlorid in Chloroformlösung, man lässt verdunsten und krystallisiert den Rückstand aus Wasser um. In der Mutterlauge befindet sich das eine Molekül Dihydrotetrazin als salzsaures Salz und kann durch Eindampfen leicht wieder gewonnen werden.

Da das Monobenzoylderivat so leicht zugänglich ist, so wurde dieses zur Gewinnung des Dibenzoylprodukts der Benzoylierung unterworfen.

2) Benzoylierung von Monobenzoyl-c-dimethyldihydrotetrazin.

1,2-Phenylbenzoyloxymethylen-4,5-dimethyldihydrotetrazin.



1,17 gr Monobenzoylderivat wurden in 10 ccm Chloroform gelöst, 0,7 gr Benzoylchlorid und 0,31 wasserfreie Soda zugegeben und mehrere Stunden am Rückflusskühler erhitzt,

bis der Geruch nach Benzoylchlorid verschwunden war. Nun wurde das Chloroform verjagt, der ölige Rückstand mit Wasser ausgekocht, um noch vorhandenes Monobenzoylderivat zu entfernen, das restierende Öl in verdünntem Alkohol gelöst und bis zur Trübung mit Wasser versetzt.

Nach mehrtägigem Stehen waren schöne derbe klare prismatische Nadeln auskrystallisiert, die nach einmaligem Umkrystallisieren bei 96° unscharf schmolzen.

Analyse:

0,1091 gaben 17,2 ccm N bei 20° und 736 mm B.

für $C_{18}H_{16}N_4O_2 = 320$

berechnet:	gefunden:
N 17,5	17,5

Bei Erneuerung des Versuchs mit mehr Material wurden feine filzige, fast flockige Nädelchen erhalten, vom Schmelzpunkt 110—115°, die getrocknet beim Zerreiben sehr elektrisch waren und bei langsamer Krystallisation in verdünnter Lösung zum Teil in klaren Prismen vom Schmelzpunkt 96° sich abschieden, die ausgelesen werden konnten, während der Schmelzpunkt der restierenden feinen Nädelchen zwischen 115 und 120° lag.

Analyse derselben:

0,0950 Substanz gaben 0,2345 CO_2 und 0,0465 H_2O

0,0994 „ „ 16 ccm N bei 734 mm B und 20° C.

für $C_{18}H_{16}N_4O_2 = 320$

berechnet:	gefunden:
C 67,5	67,3
H 5,0	5,4
N 17,5	17,6

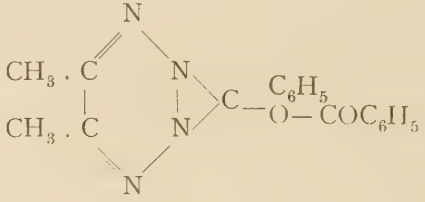
Die Vermutung ist vielleicht berechtigt, dass ein Gemisch des benachbarten Dibenzoylderivats vom Schmelzpunkt 140° mit einem isomeren vom Schmelzpunkt 96_0 vorlag, denn ein Gemisch gleicher Teile des benachbarten und des obigen schmolz ebenfalls bei 115—120°.

Dasselbe Dibenzoylprodukt, wie in Chloroformlösung, wird erhalten durch Lösen der für 1 Molekül berechneten Menge Monobenzoylderivat in der berechneten Menge $^1/_{10}$ N. Kalilauge, Zugabe der berechneten Menge Benzoylchlorid und halbstündiges Schütteln.

Nachdem diese Versuche ergeben haben, dass zwei mit einander isomere Dibenzoylderivate existieren, sollen die Hauptunterschiede beider einander gegenübergestellt werden:

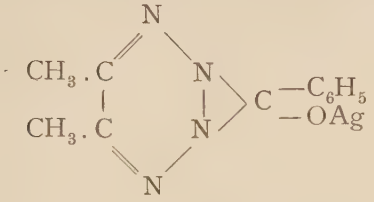
I. Symmetrisches.	II. Unsymmetrisches.
F. P. scharf bei 140°.	F. P. unscharf bei 96°.
Krystallisationsfähigkeit sehr gross	Ungern und erst nach tagelangem Stehen krystallisierend, in überschmolzenem Zustand sich ölig abscheidend.
Aussehen: feine, lange weisse Nadeln, nicht durchsichtig. In Wasser ganz unlöslich, in heissem Alkohol mässig leicht, in kaltem wenig löslich.	Aussehen: derbe, durchsichtige prismatische Nadeln; in Alkohol sehr leicht auch in der Kälte löslich, merklich auch in Wasser.

Die Konstitution des unsymmetrischen Derivats ist, wie die weiteren Untersuchungen ergeben haben, die folgende:



Der Konstitutionsbeweis wurde in der Weise erbracht, dass erst das Silbersalz des Monobenzoyldimethyldihydrotetrazins hergestellt, sodann mit Jodäthyl verestert und der Ester gespalten wurde.

Silbersalz des Benzoyldimethyldihydrotetrazins oder 1,2 Phenyloxymethylen-c-dimethyldihydrotetrazins.



2,34 gr Monobenzoyldimethyldihydrotetrazin werden in der berechneten Menge Normal-Kalilauge (10 ccm) gelöst und der klaren Lösung die berechnete Menge Silbernitratlösung zugesetzt (2 gr $AgNO_3$). Das Ganze erstarrt zunächst gelatinös, um nach kurzer Zeit wieder flüssig zu werden, wobei das Salz mikrokrystallinisch wird. Die Ausbeute nach dem Absaugen und Trocknen ist die theoretisch verlangte.

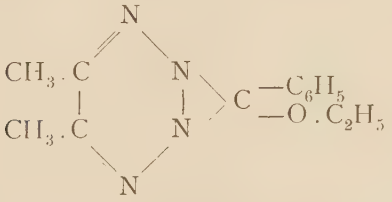
Weisses, kaum lichtempfindliches Pulver, Zersetzungspunkt 275°. Unlöslich in Wasser, merklich löslich in kaltem Alkohol, daraus durch Wasser wieder gefällt; leicht löslich in Ammoniak. Analyse:

0,1900 Substanz gaben 0,0840 AgCl = 0,0632 Ag

für $C_{11}H_{11}N_4OAg$ = 323

berechnet:	gefunden:
Ag 33,4	33,3

1,2-Phenylaethoxymethylen-c-dimethyldihydrotetrazin (Benzoyldimethyldihydrotetrazin-Äthylester).



wird erhalten durch mehrstündiges Kochen von 3,2 gr Silbersalz mit 1,8 gr Jodäthyl in absolut alkoholischer Lösung oder

durch Erhitzen in ätherischer Lösung im Einschmelzrohr und Verdampfen der vom Jodsilber abfiltrierten Flüssigkeit.

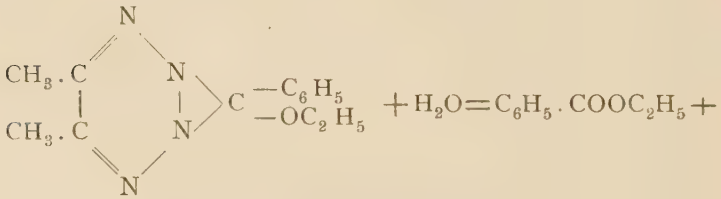
Der Ester bildet ein farbloses, sehr dickflüssiges, vollkommen geruchloses Öl. Da dasselbe weder zur Krystallisation gebracht noch unzersetzt im Vakuum destilliert werden konnte, so musste es ohne weitere Reinigung nach mehrtägigem Stehen im Vakuum über Ätzkali und Schwefelsäure analysiert werden.

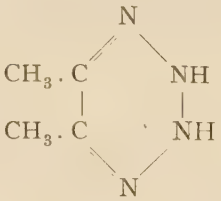
I. 0,1700 Substanz gaben 35,7 ccm N bei 24,6° und 734 mm B.
II 0,1273 „ „ 0,2940 CO_2 und 0,075 H_2O

für $C_{13}H_{16}N_4O$ = 244

berechnet:	gefunden:
N 22,95	22,63
C 63,90	63,00
H 6,55	6,55

Der Ester löst sich klar in Säuren auf und wird durch sofortigen Zusatz von Alkali wieder abgeschieden. Lässt man jedoch die saure Lösung stehen, so scheidet sie, noch rascher beim Erwärmen, Benzoësäureester ab und die Lösung giebt die Reaktionen des Dimethyldihydrotetrazins.



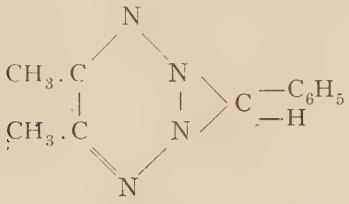


Der Benzoësäureester wurde zur Identifizierung mit Wasserdampf abgetrieben, durch Waschen mit Soda von etwas Benzoësäure befreit, mit Äther aufgenommen, der Äther ver-

jagt, das rückständige Öl mit Alkali verseift, die Benzoësäure durch Ansäuern abgeschieden und identificiert. Nach diesen Versuchen dürfte die für das Dibenzoylprodukt angenommene Konstitutionsformel ihre Berechtigung haben.

Das Dimethyldihydrotetrazin verbindet sich mit Benzaldehyd zu einem schön krystallisierenden Körper, dem

Benzaldimethyldihydrotetrazin.
1,2-Phenylmethylen-c-dimethyldihydrotetrazin.



Je ein Molekül Dimethyldihydrotetrazin und Benzaldehyd (gleiche Teile) werden in einem trockenen Glasgefäss zusammengebracht, ersteres durch Erwärmen gelöst und die Lösung vorsichtig über kleiner Flamme erwärmt, bis Gasbläschen aufsteigen; die Reaktion geht nun unter Wasserabspaltung vor sich, man beschliesst sie durch nochmaliges Erhitzen bis zum Sieden und lässt erkalten, wobei das Ganze erstarrt.

Die gelbliche Masse wird auf Thon abgepresst, in starkem Alkohol kalt gelöst, filtriert, dann etwa die Hälfte Wasser zugegeben und bei Seite gestellt, worauf die neue Verbindung sich in schönen Nadeln abscheidet, namentlich nach Einimpfen bereits fertiger Krystalle.

Aus heisser Lösung umzukrystallisieren ist nicht ratsam, da der Körper leicht überschmolzen wird, dann längere Zeit ölig bleibt und schliesslich in unansehnlichen kurzen farblosen Prismen krystallisiert.

Lange, farblose, seidenglänzende Nadeln, F. P. 80°, sehr leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, wenig in Wasser. Löslich auch in verdünnten Säuren, daraus durch

Alkali wieder fällbar; durch Stehenlassen der sauren Lösung in der Kälte, rascher noch beim Erwärmen tritt Spaltung in die Komponenten ein; ebenso, wenngleich langsamer mit Alkalien.

Analyse:

0,1304 Substanz gaben 0,3157 CO_2 und 0,0730 H_2O.
0,1072 „ „ 27 ccm N bei 19° und 732 mm B

für $C_{11}H_{12}N_4$ = 200

berechnet:	gefunden:
C 66,0	66,0
N 28,0	27,83
H 6,0	6,2.

Phtalyldimethyldihydrotetrazin

$C_2N_4(CH_3)_2 = (CO)_2C_6H_4$.

(bezüglich der Konstitution vergl. den theoretischen Teil.)

wird erhalten, wenn man gleiche Moleküle Phtalsäureanhydrid und Dimethyldihydrotetrazin zusammenschmilzt, wie bei der Benzalverbindung angegeben ist, und die erstarrte Schmelze aus heissem Alkohol und etwas Tierkohle umkrystallisiert.

Schöne derbe, etwas gelbliche Nadeln vom Schmelzpunkt 172°. In den meisten organischen Lösungsmitteln löslich, wenig in Wasser. Durch Kochen mit Säuren, etwas rascher mit konzentrierten Alkalien tritt Verseifung ein.

Analyse:

0,1310 Substanz gaben 0,2861 CO_2 und 0,0508 H_2O
0,1482 » » 31,4 ccm N bei 730 mm B und 23° C

für $C_{12}H_{10}N_4O_2$ = 242

berechnet:	gefunden:
C 59,5	59,56
H 4,1	4,2
N 23,15	22,91.

Verhalten des Dimethyldihydrotetrazins gegen starke Oxydationsmittel.
Diacetyl.

$H_3C \cdot CO—CO \cdot CH_3$.

3 gr des Tetrazins wurden in einem Rundkolben in Wasser gelöst, verdünnte Schwefelsäure und Bleisuperoxyd zugegeben und sofort an einen Kühler angeschlossen.

Es trat alsbald lebhafte Gasentwicklung ein unter Aufschäumen und Selbsterwärmung.

Der Kolbeninhalt wurde sodann grossenteils abdestilliert, wobei erst gelbe Tropfen eines auf Wasser schwimmenden Öls übergingen, die sich später im Destillat lösten und diacetylartigen Geruch zeigten.

Das Destillat, das sauer reagierte und ammoniakalische Silberlösung in der Hitze reduzierte, wurde sodann mit essigsaurem Phenylhydrazin gefällt, der Niederschlag nach zweistündigem Stehen abgesaugt und mit wenig Alkoholäther gewaschen.

Es resultierte ein gelbliches in den meisten Lösungsmitteln schwer lösliches Pulver, das aus viel Benzol umkrystallisiert den Schmelzpunkt 242° zeigte; die Benzollösung färbte sich beim Stehen an der Luft rascher auf Zusatz eines Oxydationsmittels tiefrot.

Mit Eisenchlorid gab es Osazonreaktion.

Analyse:

0,0989 Substanz gaben 18,2 ccm N bei 736 mm B und 18° C, entsprechend 20,6% N, berechnet sind 21,0% N für das aus Diacetyl und Phenylhydrazin entstehende Diacetylphenylosazon[1]) vom Schmelzpunkt 242° ($C_{16}H_{18}N_4 = 266$).

1) von Pechmann, Ber. 21. 1413. [1888].

Verhalten gegen Brom.
Dimethylacetylentetrabromid.

$CH_3 . CBr_2 . CBr_2 . CH_3$.

Die Einwirkung von Brom ist sehr verschieden, je nachdem man in wässriger Lösung oder bei Abwesenheit von Wasser arbeitet.

a) Ohne Wasser.

0,5 gr Dimethyldihydrotetrazin wurden mit der für 1 Molekül berechneten Menge Brom in Chloroformlösung versetzt. Die tiefbraune Flüssigkeit, die schwache Gasentwicklung zeigte, wurde durch Durchsaugen eines trockenen Luftstroms verdunstet. Es blieben hellgelbe krystallinische Massen zurück, die sich in Wasser und Alkohol zu einer farblosen Flüssigkeit lösten. Aus Alkohol unter Ätherzusatz wiederholt umkrystallisiert, bildeten sie lange farblose Nadeln, die Brom enthielten und wahrscheinlich ein bromwasserstoffsaures Salz vorstellten, da sie nach dem Lösen in Wasser, Umsetzen mit Pottasche und Ausäthern einen halogenfreien Rückstand hinterliessen, der aus Dimethyldihydrotetrazin vom Schmelzpunkt 95° bestand.

b) In wässriger Lösung.

Ganz anders wirkt Brom bei Gegenwart von Wasser. Wird das Tetrazin in wässriger Lösung mit Bromwasser versetzt, so entsteht sofort eine milchige Trübung, Entfärbung des Broms, lebhafte Gasentwicklung und Auftreten eines eigenartigen, an Kampher erinnernden, die Schleimhäute heftig reizenden Geruchs. Zur Untersuchung der entstehenden Produkte wurde 1 gr des Tetrazins in wässriger Lösung mit viel überschüssigem Bromwasser versetzt. Es bildete sich unter lebhafter Gasentwicklung ein gelber Niederschlag, der sich am Boden zu roten Tropfen sammelte. Nun wurde noch etwas freies Brom zugegeben, tüchtig durchgeschüttelt und über Nacht stehen gelassen.

Am folgenden Tag war das Öl grösstenteils krystallinisch erstarrt; nach dem Abgiessen des überstehenden Wassers wurden die Krystalle, die kampherähnlich rochen, wiederholt mit Wasser, dann mit Alkohol gewaschen und erst aus Äther dann aus Ligroïn umkrystallisiert.

Es resultierten schöne farblose, öfters federfahnenähnlich gruppierte Phismen, schwer in Alkohol, leicht in Ligroïn in der Wärme löslich. Schmelzpunkt: 230° unter Zersetzung. Bei der Analyse gaben:

0,1651 Substanz 0,3331 AgBr

für $C_4H_6Br_4$ = 374

berechnet:	gefunden:
Br: 85,6	85,8

Analyse, Schmelzpunkt und Eigenschaften des Körpers stimmen vollkommen mit dem von Faworsky[1]) dargestellten Dimethylacetylentetrabromid $CH_3.CBr_2.CBr_2.CH_3$ überein.

B.

Einwirkungsprodukte von Glyoxal auf Benzhydrazid.

Dihydrotetrazin.

Das zu den folgenden Versuchen nötige Glyoxal stellte ich mir nach Liubawins Methode[2]) analog dem Verfahren von Ansel[3]) her, das gute Ausbeuten gab, und benützte es in Form seiner Bisulfitverbindung.

Glyoxalbenzoylosazon

$$\begin{array}{l} HC{=}N{-}NHCOC_6H_5 \\ | \\ HC{=}N{-}NHCOC_6H_5 \end{array}$$

14 gr Glyoxalnatriumbisulfit werden mit Wasser und 5,5 gr

1) J. pr. Ch. 42. 144. [1891].
2) Ber. 10. 1336. [1877].
3) Inaug.-Dissert. Otto Ansel, Tübingen 1899, pag. 31.

konzentrierter Schwefelsäure versetzt und auf dem Wasserbad erhitzt, bis der Geruch nach SO_2 fast verschwunden ist, dann wird mit Natriumacetat die überschüssige Schwefelsäure unschädlich gemacht und schliesslich die ganze Lösung unter lebhafter Bewegung in eine verdünnte wässrige Lösung von 14 gr Benzhydrazid eingegossen.

Es bildet sich ein voluminöser weisser Niederschlag. Zur Beendigung der Umsetzung wird das Ganze unter zeitweiligem Umschwenken noch einige Stunden auf dem Wasserbade erhitzt, schliesslich abgesaugt, mit Alkohol und Äther gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 13,5 gr, theoretisch 14 gr.

Weisses Pulver, unlöslich in den meisten Lösungsmitteln, spurenweise löslich in heissem Alkohol und Eisessig, durch Kochen mit Eisessig in mikroskopisch kleine weisse längliche oft wetzsteinförmige Nädelchen übergehend. Der Schmelzpunkt liegt über 300°. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist gelblich und wird durch Eisenchlorid erst braun dann unter Aufschäumen farblos. In verdünnt alkoholischer Natronlauge löst es sich leicht mit goldgelber Farbe unter Bildung eines Natronsalzes, das schön krystallisiert erhalten werden kann.

Zur Analyse wurde die Substanz wiederholt mit Eisessig ausgekocht und dann im Vakuum über Ätzkali getrocknet:
0,1342 Substanz gaben 0,3176 CO_2 und 0,0603 H_2O
0,1253 „ „ 21 ccm N bei 732 mm B und 17°C

für $C_{16}H_{14}N_4O_2 = 294$

berechnet:	gefunden:
C 65,3	64,5
H 4,8	5,0
N 19,0	18,75

Natriumsalz des Glyoxalbenzoylosazons.

$$\begin{array}{l} \mathrm{Na.} \\ \mathrm{HC{=}N{-}N.COC_6H_5} \\ \quad | \\ \mathrm{HC{=}N{-}N.COC_6H_5} \\ \mathrm{Na.} \end{array} + 3 \text{ Mol. Alkohol.}$$

9,0 gr. des Osazons werden mit 30 ccm Alkohol angerieben und 27,0 gr. 10 %ige Natronlauge (= 2 Mol. NaOH) zugegeben. Das Ganze wird rasch flüssig und erstarrt dann zu einer gelben krystallinischen Masse, die durch Erwärmen zur Lösung gebracht und heiss filtriert beim Erkalten in einen Krystallbrei gelber Nadeln übergeht. Derselbe wird abgesaugt, mit wenig Alkohol gewaschen und aus absolutem Alkohol umkrystallisiert.

Gelbe zolllange prächtige Nadeln; Zersetzungspunkt: 263° bei raschem Erhitzen. In Alkohol in der Wärme leicht löslich, durch Zusatz von viel Wasser erfolgt Dissociation unter Entfärbung milchiger Trübung und Abscheidung des Osazons.

Beim Liegen an offener Luft zieht das Salz Kohlensäure an und zersetzt sich.

Analyse der exsiccatortrockenen Substanz:

0,1955 gr Substanz gaben 0,0562 Na_2SO_4 = 0,0182 Na.

0,1979 „ „ „ 21,8 ccm N bei 733,5 mm B und 22° C.

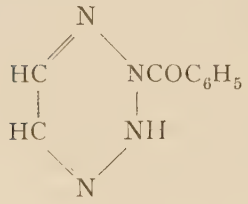
für $C_{16}H_{12}N_4O_2Na_2 + 3C_2H_5OH = 476$

berechnet:	gefunden:
Na 9,60	9,30
N 11,8	12,0

Den Krystallalkohol als solchen zu bestimmen gelang nicht durch direktes Erhitzen; nach 4stündigem Erhitzen auf 180° waren etwa 2 Molekül entwichen, wird die Temperatur noch gesteigert, so tritt Zersetzung ein.

Durch Oxydation des Natriumsalzes mit Ferricyankalilösung erhält man Benzoyldihydrotetrazin.

Benzoyldihydrotetrazin.



9,0 gr Osazon werden mit 20 ccm Alkohol angerieben, 27 gr 10%ige Natronlauge zugegeben und schwach erwärmt bis zur Lösung, sodann wird die gelbe Flüssigkeit unter Umrühren in 150 ccm 25%ige Ferricyankalilösung eingegossen.

Die Flüssigkeit wird nun mit wenig Wasser verdünnt und vorsichtig soviel verdünnte Schwefelsäure zugetropft, dass noch schwach alkalische Reaktion verbleibt. Sie klärt sich alsdann unter Abscheidung einiger bräunlicher Flocken, wird klar abgesaugt und mit verdünnter Schwefelsäure nunmehr schwach angesäuert, wobei der gesuchte Körper in weissen flockigen Kryställchen sich abscheidet.

Dieselben werden abgesaugt und mit wenig kaltem Wasser gewaschen. Das Filtrat des Niederschlags wird noch mit etwas Säure versetzt und mehrfach ausgeäthert; der Äther hinterlässt beim Abdestillieren noch etwas der gesuchten Verbindung mit Benzoësäure verunreinigt, was jedoch für die weitere Verarbeitung auf Tetrazin nicht hinderlich ist.

Aus heissem Wasser, worin es sich wesentlich leichter löst als das Dimethylderivat, umkrystallisiert erhält man die Verbindung als Krystallpulver, das unter dem Mikroskop aus eigenartig verschlungenen, bäumchenartig verzweigten Nadeln besteht, seltener entstehen, bei sehr langsamem Erkalten, derbere Prismen. Ausbeute: 3 gr.

Es ist sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, heissem Wasser etc., die wässrige Lösung rötet Lackmus sofort. Wegen dieses Säurecharakters treibt es auch aus Karbonaten Kohlensäure aus. Mit konzentrierter Salzsäure bildet es ein

in derben Nadeln krystallisierendes farbloses salzsaures Salz, das durch Wasser dissociirt.

Mit Silbernitrat entsteht eine flockige, in heissem Wasser lösliche Fällung.

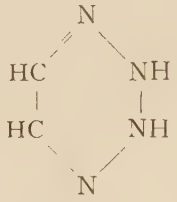
Schmelzpunkt, der exsiccatortrockenen Substanz 151°, Analyse derselben:

I. 0,0909 Substanz gaben 0,1899 CO_2 und 0,0381 H_2O
II. 0,136 „ „ 35,2 ccm N bei 733 mm B und 13° C.
für $C_9H_8N_4O$=188.

berechnet:	gefunden:
C 57,4	57,0
H 4,3	4,6
N 29,8	29,5

Bemerkenswert ist, dass das symmetrische Dibenzoylprodukt trotz mannigfacher Variirung der Reaktion nie gefasst werden konnte. Durch Abspaltung der Benzoylgruppe wird ebenso wie im vorherigen Abschnitt angegeben, das entsprechende freie Dihydrotetrazin erhalten.

Benaehbartes Dihydrotetrazin.



2 gr Benzoyldihydrotetrazin werden in verdünnter Salzsäure gelöst, in ein Einschmelzrohr gefüllt und 4 Stunden auf 90—100° erhitzt, die Temperatur darf nicht höher steigen, da sonst Zersetzung und Bildung von Chlorammonium eintritt. Nach dem Erkalten und Öffnen der Röhre wird von der ausgeschiedenen Benzoësäure abfiltriert und das gelbliche Filtrat (sollte es braun gefärbt sein, so ist zu hoch oder zu lang erhitzt worden) am besten im Vakuum eingedampft, wobei

Krystalle eines salzsauren Salzes mit etwas Salmiak vermischt hinterbleiben.

Die freie Base kann durch Silberoxyd, besser aber nach der schon beim Dimethyldihydrotetrazin und später auch beim Dimethylosotriazol angewandten Methode mit Pottasche frei gemacht werden.

Das salzsaure Salz wird in wenig Wasser gelöst und mit Pottasche versetzt, bis alles fest geworden ist, und dann wiederholt ausgeäthert. Beim Zusatz von Pottasche bemerkt man oft eine Dunkelfärbung und Ammoniakentwicklung. Die ätherischen Auszüge hinterlassen beim Verdunsten ein gelbliches Öl, das im Vakuum zu strahligen Massen erstarrt und aus dem gesuchten Tetrazin besteht. Es lässt sich nur unter ziemlichen Verlusten aus Alkohol und Äther bezw. Alkohol und Chloroform oder Ligroïn umkrystallisieren. Ausbeute: 0,5 (statt 0,8). Äusserst hygroskopische Krystalle, bei 51° schmelzend. Im Rohr erhitzt zersetzen sie sich mit scharfem Knall.

Mit Merkurichlorid entsteht ein amorpher gelblich weisser, in heissem Wasser löslicher Niederschlag.

Mit Silbernitrat bildet sich langsam ein in langen Prismen krystallisierendes Doppelsalz. Das Pikrat bildet gelbe in Äther unlösliche, leicht in Wasser und Alkohol lösliche Nädelchen, die bei 130° unter Zersetzung schmelzen.

Das Chloroplatinat fällt in Form eines hellgelben amorphen Niederschlags aus beim Versetzen des Chlorids der Base mit Platinchlorid. In kochendem Wasser schmilzt es und zersetzt sich teilweise. Der Schmelzpunkt ist nicht scharf; bei 75° sintert es zusammen und schmilzt bei 120° unter Zersetzung.

Da die freie Base zur Analyse wenig geeignet ist wegen ihrer grossen Hygroskopicität, so wurde ihr salzsaures Salz hergestellt und vollständig analysiert.

Dihydrotetrazin-hydrochlorid.

$C_2H_4N_4 . HCl.$

Dihydrotetrazin wird in absolutem Alkohol gelöst, überschüssige absolut alkoholische Salzsäure zugegeben und die Lösung verdunstet. Die restierende gelbliche Krystallmasse wird aus heissem absolutem Alkohol unter Zusatz weniger Tropfen Äther umkrystallisiert.

Schwach gelbliche oder farblose derbe Blätter, etwas hygroskopisch und in Wasser sehr leicht löslich.

Schmelzpunkt 114° unter Zersetzung. Das Abwägen zur Analyse muss im verschlossenen Wägeglas geschehen.

I. 0,1539 Substanz gaben mit Bleichromat verbrannt 0,1127 CO_2 und 0,0630 H_2O.

II. 0,147 Substanz gaben 61,5 ccm N bei 21°C und 738 mm B.

III. 0,1592 Substanz erforderten 13,23 ccm $^1/_{10}$N Silberlösung zur Titration nach Gay-Lussac

für $C_2H_4N_4 . HCl = 120,5$

berechnet:	gefunden:
C 19,90	19,9
H 4,14	4,5
N 46,47	46,2
Cl 29,5	29,5

Im folgenden dritten Abschnitt werden die Versuche angeführt werden, welche von den Dihydrotetrazinen unter Ringverengerung zu Osotriazolen geführt haben.

C.

Entstehung von Osotriazolen aus Dihydrotetrazinen.

Einwirkung von Natriumnitrit auf Dimethyldihydrotetrazin.

0,5 des Tetrazins wurden in 50 ccm Wasser gelöst, 1,53 konzentrierter Salzsäure (3 Mol.) zugegeben, mit Eis gut gekühlt und allmählich 1 Mol. Natriumnitrit in Wasser gelöst, zugetropft. Die Lösung blieb farblos und zeigte höchstens

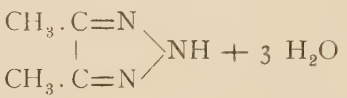
ganz schwache Gasentwicklung; nach kurzer Zeit krystallisierten verfilzte weisse Nadeln aus. Beim Versuch dieselben zu isolieren, zersetzten sie sich grösstenteils unter Gasentwicklung.

Sie dürften vielleicht ein Nitrosierungsprodukt vorstellen, da sie sich sofort in Karbonaten lösten; mit Schwefelsäure und Phenol gaben sie nach dem Auswaschen mit Eiswasser die Liebermannsche Nitrosoreaktion.

Ein Kupplungsversuch obiger Lösung mit Resorcin bei Gegenwart von Alkali blieb farblos und ergab deshalb die Abwesenheit einer Diazoverbindung und also auch einer Amidogruppe im Molekül.

In der Flüssigkeit ist, wie die spätere Untersuchung ergab, Dimethylosotriazol enthalten.

Dimethylosotriazol



In eine Lösung von 3 gr Dimethyldihydrotetrazin in 30 ccm Wasser wird unter starker Eiskühlung Stickstofftrioxyd (aus arseniger Säure und Salpetersäure) eingeleitet. Vorübergehend scheidet sich eine weisse Verbindung ab, die aber unter lebhaftem Aufschäumen rasch wieder verschwindet. Nach erfolgter Sättigung bleibt die Lösung erst einige Stunden stehen, sodann wird sie im Vakuum auf ein kleines Volumen eingeengt, in ein weithalsiges Kölbchen übergeleert, mit Äther überschichtet und mit soviel gepulverter Pottasche versetzt, dass sämtliches Wasser verschluckt wird und eine krümlige Masse entsteht, die noch wiederholt ausgeäthert wird.

Der nach dem Abdestillieren des Äthers verbleibende Rückstand wird aus wenig heissem Wasser umkrystallisiert. Ausbeute: 3 gr.

Aus Wasser krystallisiert der Körper in zolllangen

derben Prismen, die 3 Molekül Krystallwasser enthalten und dasselbe leicht im Vakuum über Ätzkali und konzentrierter Schwefelsäure abgeben, wobei sie in ein Haufenwerk kleiner Krystalle zerfallen.

Das Triazol ist leicht löslich in warmem Wasser, Alkohol, Äther, Benzol, wenig in Ligroïn. Beim Erhitzen leicht flüchtig und destillierbar, selbst mit Ätherdämpfen verflüchtigt es sich teilweise, kaum jedoch mit Wasserdampf. Der Geruch ist charakteristisch alkaloïdartig, beim Überhitzen im Rohr erfolgt schwache Verpuffung.

Der Schmelzpunkt der krystallwasserhaltigen Verbindung liegt bei 97° (lufttrocken), ganz wasserfrei, unscharf bei 70°.

Mit Quecksilberchlorid entsteht ein weisser, in heissem Wasser löslicher, amorpher Niederschlag; mit Silbernitrat, eine weisse, gelatinöse Fällung, die unlöslich ist in Ammoniak, löslich in Salpetersäure; mit Kupfersalzen entsteht in konzentrierter Lösung ein blauer gequollener Niederschlag. Das Chloroplatinat ist sehr leicht in Wasser löslich und wenig charakteristisch.

Fehlingsche Lösung wird auch beim Kochen nich reduziert.

Permanganat in saurer Lösung ist ohne Einwirkung, alkalische Lösung aber wird in der Hitze entfärbt.

Mit Säuren giebt das Triazol farblose Salze, die bei Ausschluss von Wasser dargestellt werden können.

Analyse der durch 3tägiges Stehen im Vakuum über KOH und konzentrierter H_2SO_4 entwässerten Substanz:

I. 0,1305 gaben 0,2365 CO_2 und 0,0843 H_2O

II. 0,1407 „ 54,3 ccm N bei 742 mm B und 20° C

für $C_4H_7N_3$=97

berechnet:	gefunden:
C 49,5	49,4
H 7,2	7,2
N 43,3	43,1

Krystallwasserbestimmung:

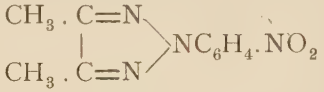
0,1796 verloren im Vakuum über KOH und H_2SO_4
0,0641 Wasser

für $C_4H_7N_3 + 3H_2O = 151$

an Wasser berechnet: 35,76% gefunden: 35,70.

Dasselbe c-Dimethylosotriazol wird aus c-Dimethyl-N-phenylosotriazol nach vorausgegangener Amidierung der Phenylgruppe durch Oxydation mit Kalium-Permanganat erhalten. Das hiezu nötige Triazol bereitete ich mir aus c-Dimethyl-N-diphenylosotetrazin nach der Vorschrift von H. von Pechmann, [1]) welche gute Ausbeuten gab.

Mononitro-N-phenyl-c-dimethylosotriazol.



Nach den Angaben von H. von Pechmann und O. Balzer [2]) soll rauchende Salpetersäure und konzentrierte Schwefelsäure das Dimethylphenylosotriazol in der Wärme in ein bei 227° schmelzendes Nitro-Produkt verwandeln, welches die genannten Autoren wegen des hohen Schmelzpunkts für eine Trinitroverbindung hielten; mit gewöhnlicher Salpetersäure dagegen soll eine Dinitroverbindung von Schmelzpunkt 139° entstehen. Die Verbindung von F.P. 227° ist jedoch, wie die Analyse ergab, ein Mononitroprodukt und auch bei Anwendung gewöhnlicher Salpetersäure und Schwefelsäure erhält man je nach der Temperatur, in welcher die Nitrierung stattfindet, willkürlich ein Mono- oder Dinitroprodukt. Das erstere entsteht folgendermassen:

5 T. Triazol werden in 30 T. konzentrierter Salpetersäure gelöst und unter Kühlung langsam mit 45 T. konzen-

1) Ber. 21. 2750 1888.
2) Ann. d. Ch. 262. 307 [1891].

trierter Schwefelsäure versetzt. Wird die Lösung auf Eis gegossen, so scheidet sich das Nitrierungsprodukt alsbald als flockige gelblichweisse Masse aus. Abgesaugt, mit Wasser gewaschen und aus Eisessig umkrystallisiert bildet es schöne hellgelbe glänzende Nädelchen vom Schmelzpunkt 227°.

Dieselben sind ziemlich schwer löslich in heissem starkem Alkohol, etwas leichter in Eisessig und Benzol beim Erwärmen. Die Ausbeute ist gut.

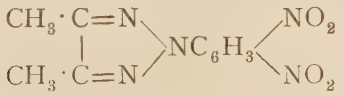
Analyse:

I. 0,1098 gaben 25,6 ccm N bei 20° und 745 mm B.
II. 0,1235 „ 0,2496 CO_2 und 0,0527 H_2O

für $C_{10}H_{10}N_4O_2 = 218$

berechnet:	gefunden:
C 55	55,1
H 4,6	4,7
N 25,7	26,1

Dinitro-C-dimethyl-N-phenylosotriazol

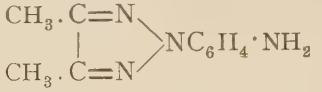


5 T. Triazol werden in 30 T. konzentrierter Salpetersäure bei ca. 30° gelöst und ohne Kühlung mit 45 T. konzentrierter Schwefelsäure von etwa 25° auf einmal versetzt. Die Lösung erwärmt sich stark. Wird sie in Wasser gegossen, so fällt ein nach einiger Zeit erstarrendes Produkt aus, welches die Dinitroverbindung darstellt.

Glänzende, gelbe Nadeln (aus Alkohol) vom Schmelzpunkt 139°. Leicht löslich in warmem Alkohol, sehr leicht in Eisessig. Ausbeute: befriedigend. [Analyse siehe An. d. Ch. 262—307].

Beide Nitrokörper lassen sich mit Zinnchlorür und Salzsäure leicht zu den entsprechenden Aminen reduzieren.

Monoamido-c-dimethyl-n-phenylosotriazol



5 T. Mononitroprodukt werden sehr fein zerrieben und in eine kochende klare Lösung von 35 T. Zinnchlorür in 30 T. konzentrierter Salzsäure und 20 T. absoluten Alkohols in kleinen Portionen eingetragen, so zwar dass mit einem neuen Zusatz stets gewartet wird, bis vollkommene Reduktion eingetreten ist. Schon während des Eintragens scheidet sich das Zinndoppelsalz des Amins krystallinisch aus. Nachdem alles eingetragen ist wird noch einige Zeit erhitzt zur Vollendung der Reduktion und Verjagung des Alkohols und dann erkalten gelassen.

Das auskrystallisierte Doppelsalz wird abgesaugt, mit Salzsäure gut gewaschen und in möglichst wenig starken Alkohols gelöst. (Das Doppelsalz ist fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol.) Diese Lösung wird sodann in viel überschüssige Natronlauge eingetragen und das sofort ausfallende Amin sehr oft ausgeäthert; beim Abdestillieren des Äthers hinterbleibt dasselbe krystallinisch.

Durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Benzol-Ligroïn erhält man es in farblosen derben Prismen vom Schmelzpunkt 132°. Ausbeute: 3,5 T. berechnet 4,3 T. Der Körper ist leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, weniger in heissem Wasser, nicht in Ligroïn.

Die wässrige Lösung färbt sich nach Zusatz eines Tropfen Eisenchloridlösung beim gelinden Erwärmen rasch über bräunlich intensiv kirschrot, nach längerem Stehen missfarbig.

Mit Quecksilberchloridlösung entstehen in wässriger Lösung weisse aus feinen Nadeln bestehende Flocken, die sich in heissem Wasser lösen und beim Erkalten in feinen weissen Nadeln krystallisieren. Mit Platinchlorid giebt es ein schön krystallisierendes Doppelsalz.

Von seinen Salzen krystallisiert das salzsaure aus Wasser in langen Nadeln.

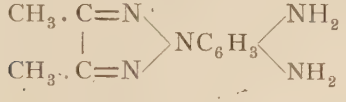
Analyse:

0,0814 gaben 22,2 ccm N bei 22° C und 736 mm B

für $C_{10}H_{12}N_4 = 188$

berechnet:	gefunden:
N 29,8	29,9.

Diamido-c-dimethyl-n-phenylosotriazol.



5 T. Dinitroprodukt vom Schmelzpunkt 139° werden fein zerrieben und in eine heisse klare Lösung von 30 T. Zinnchlorür in 25 T. konzentrierter Salzsäure in kleinen Portionen langsam eingetragen, wobei ziemlich starke Erhitzung eintritt. Nach völliger Reduktion wird die erkaltete klare Lösung in viel überschüssige Natronlauge eingegossen und die in weissen Flocken ausgefallene Base mit Äther ausgeschüttelt. Beim Abdestillieren des Äthers hinterbleibt dieselbe schön krystallinisch. Durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Benzol werden farblose derbe Prismen vom Schmelzpunkt 127° erhalten.

Ausbeute: 3 T., berechnet: 3,8 T.

Die Base löst sich leicht in Alkohol, Äther, Benzol, verdünnten Säuren, weniger in heissem Wasser, nicht in Ligroïn. Die wässrige Lösung färbt sich mit 1 Tropfen Eisenchloridlösung sofort schmutzig braunrot.

Die schwachsaure wässrige Lösung wird auf Zusatz einer Spur Natriumnitrit sofort intensiv orangegelb, was für die Base sehr charakteristisch ist.

Mit Quecksilberchlorid entsteht ein amorpher, in viel Wasser beim Erwärmen löslicher Niederschlag.

Analyse:

I. 0,1341 gaben 0,2898 CO_2 und 0,0782 H_2O

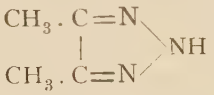
II. 0,1184 „ 37 ccm N bei 737 mm B und 20° C

für $C_{10}H_{13}N_5 = 203$

berechnet:	gefunden:
C 59,1	58,9
H 6,4	6,4
N 34,45	34,6

Abbau des Amidophenyl-e-dimethylosotriazols durch Oxydation mit Kaliumpermanganat

e-Dimethylosotriazol



5 T. des amidierten Triazols werden in 40 T. Schwefelsäure und 200 T. Wasser gelöst, auf 5—10° abgekühlt und durch tropfenweisen Zusatz einer Lösung von 40 T. Kaliumpermanganat in 800 T. Wasser unter fortwährendem Rühren mittelst Turbine und Kühlung durch Eis oxydiert.

Schliesslich wird das überschüssige Permanganat mit schwefliger Säure entfärbt, filtriert, mit Ammoniak im Überschuss versetzt und mit Silbernitratlösung ausgefällt, wobei nur das Silbersalz des Dimethylosotriazols ausfällt, das in Ammoniak unlöslich ist.

Der Niederschlag wird nach dem Absitzen abfiltriert, gut ausgewaschen und noch feucht mit überschüssiger verdünnter Salzsäure und etwas schwefliger Säure (wegen beigemengtem Manganoxyduloxydhydrat) geschüttelt.

Die Umsetzung erfolgt sofort, das Chlorsilber setzt sich rasch ab, wird abfiltriert und das Filtrat im Vakuum konzentriert, sodann in einen weithalsigen Kolben gebracht, mit Pottasche bis zum völligen Verschlucken der Flüssigkeit versetzt und sehr oft ausgeäthert.

Der krystallinische Rückstand, der beim Abdestillieren des Äthers hinterbleibt, wird aus wenig heiss Wasser umkrystallisiert, aus welchem er beim Erkalten in zolllangen derben Prismen anschiesst.

Ausbeute: 1,5 gr, berechnet: 3 gr.

Schmelzpunkt der lufttrockenen Substanz: 97°, der exsiccatortrockenen unscharf bei 70°.

Schmelzpunkte sowohl wie das ganze chemische Verhalten stimmten vollkommen mit dem aus c-Dimethyldihydrotetrazin erhaltenen c-Dimethylosotriazol überein.

Analyse nach 2tägigem Trocknen über Ätzkali und konzentrierter Schwefelsäure im Vakuum:

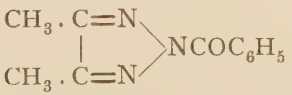
I. 0,1074 gaben 41,7 ccm N bei 17° C und 726 mm B.
II. 0,099 „ 0,1797 CO_2 und 0,0653 H_2O

für $C_4H_7N_3 = 97$

berechnet:	gefunden:
C 49,48	49,5
H 7,21	7,3
N 43,30	43,0.

Zur ferneren Charakterisierung wurde aus den nach beiden Methoden erhaltenen Triazolen das Benzoylderivat hergestellt und die Schmelzpunkte verglichen, die völlig gleich waren.

Benzoyl-c-dimethylosotriazol



0,5 Dimethylosotriazol werden in 5 ccm Wasser gelöst, mit 1,0 gr Benzoylchlorid und etwas mehr als der berechneten Menge Sodalösung kräftig geschüttelt bis zum Verschwinden des Benzoylchlorids, wobei der gesuchte Körper in krystallinischen Flocken sich ausscheidet. Das Filtrat giebt mit neuem Benzoylchlorid und Alkali noch eine geringe Menge des

Produkts. Dasselbe wird abgesaugt, auf Thon abgepresst und aus Benzol-Ligroïn umkrystallisiert.

Glänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 69°.

Sehr leicht löslich in Chloroform, Benzol, Äther, wenig in Ligroïn, nicht in Wasser.

Durch Alkali beim Erwärmen leicht verseift.

Beim Zerreiben werden sie stark elektrisch und reizen heftig zum Niesen.

Analyse:

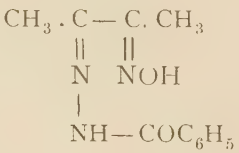
0,1260 gaben 24,6 ccm N bei 720 mm B und 20° C

für $C_{11}H_{11}N_3O = 201$

berechnet:	gefunden:
N 20,90	21,10.

Die beiden nun folgenden Hydrazoxime wurden hergestellt in der Hoffnung, daraus durch einfache Wasserabspaltung die Osotriazole zu erhalten, was sich jedoch nicht verwirklichen liess.

Diacetylbenzoylhydrazoxim



1 Molekül Isonitrosomethylaceton (10,1 T.) wird in 30 ccm warmen Wassers gelöst, filtriert und mit einer klaren Lösung von 1 Molekül Benzhydrazid (13,6 T.) versetzt, kurz erwärmt und bei Seite gestellt. Die Lösung bleibt zunächst klar, trübt sich dann plötzlich und nach eintägigem Stehen ist die gesuchte Verbindung in schönen Nadeln auskrystallisiert. Durch Umkrystallisieren aus viel kochendem Wasser oder Lösen in wenig Alkohol und Zusatz von Wasser kann sie gereinigt werden. Die Ausbeute ist die theoretische.

Schöne gelblichweisse Nadeln, in viel heissem Wasser, in Alkohol, Benzol etc. leicht löslich. Auch in Alkalien löst sie sich mit gelber Farbe und wird durch Säurezusatz wieder abgeschieden.

Schmelzpunkt: 195°.

Mit Phosphortrichlorid giebt die Chloroformlösung des Körpers schöne Rotfärbung.

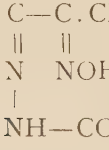
Analyse:

0,1222 gaben bei 731 mm B und 23° C. 21,6 ccm N

für $C_{11}H_{13}N_3O_2 = 219$

berechnet:	gefunden:
N 19,18	19,14.

Diacetylsemicarbazoxim



10,1 gr Isonitrosomethylaceton werden in 30 ccm Wasser gelöst, in ein geräumiges Becherglas filtriert, eine klare Lösung von 14,3 gr krystallisierten Natriumkarbonats in 20 ccm Wasser und schliesslich eine filtrierte Lösung von 11,1 gr Semicarbazidchlorhydrat in 30 ccm Wasser zugesetzt. Unter lebhafter Kohlensäureentwicklung fällt ein weisser krystallinischer Niederschlag heraus. Nach eintägigem Stehen wird abgesaugt, mit kaltem Wasser gut gewaschen und getrocknet.

Zur Analyse wurde eine Probe aus sehr viel kochenden Wassers umkrystallisiert, wobei der Körper in glänzenden Nädelchen erhalten wird.

Schmelzpunkt 245° unter Zersetzung. Im Vakuum ist er unzersetzt flüchtig. In den meisten organischen Lösungsmitteln ist das Oxim schwer löslich, leicht in heissem Eisessig, etwas auch in heissem Wasser.

Analyse:

I. 0,1065 gaben 34,7 ccm N bei 736 mm B und 22° C.
II. 0,1740 gaben 0,2408 CO_2 und 0,0976 H_2O

für $C_5H_{10}N_4O_2 = 158$.

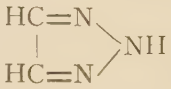
berechnet:	gefunden:
C 37,97	37,75
H 6,32	6,2
N 35,44	35,7

Weder bei dem Semicarbazoxim noch beim Benzhydrazoxim war es möglich, durch Wasser entziehende Mittel einen Ringschluss herbeizuführen, auch trockene Destillation führte nicht zum Ziele.

Ganz ebenso, wie man aus dem Dimethyldihydrotetrazin durch salpetrige Säure zum Dimethylosotriazol gelangt, erhält man aus dem Dihydrotetrazin durch N_2O_3 das Osotriazol. Die Reaktion wurde durchgeführt, um das gewonnene Triazol mit dem Osotriazol von von Pechmann[1]) vergleichen zu können.

Einwirkung von salpetriger Säure auf Dihydrotetrazin.

Osotriazol.



0,8 gr Dihydrotetrazin wurden in 20 ccm Wasser gelöst, stark abgekühlt und unter guter Kühlung mit Stickstofftrioxyd gesättigt, wobei anfänglich lebhafte Gasentwicklung stattfand. Die grünliche Lösung blieb über Nacht stehen, wurde dann im Vakuum eingeengt, in einen weithalsigen Kolben mit wenig

1) Ann. d. Ch. 262. 320 [1891].

Wasser übergespült, mit Pottasche in grossem Überschuss versetzt und 8—10mal ausgeäthert.

Beim Abdestillieren des Äthers hinterblieben etwa 0,25 gr eines gelblichen, alkaloïdartig riechenden Öls, das in Wasser leicht löslich war mit neutraler Reaktion. Die wässrige Lösung gab mit Silbernitrat einen in Ammoniak unlöslichen, in warmer Salpetersäure löslichen weissen Niederschlag.

Mit Sublimatlösung entstand eine weisse Fällung, die in viel heissem Wasser löslich war und beim Erkalten in kleinen flimmernden Prismen wieder auskrystallisierte. Alle diese Reaktionen fielen mit Osotriazol ganz analog aus.

Zur weiteren Identifizierung wurde der Rest des Öls in 10 ccm Wasser gelöst und mit Benzoylchlorid und überschüssigem Natriumcarbonat geschüttelt, bis die Benzoylverbindung sich ausgeschieden hatte. Dieselbe wurde auf Thon abgepresst und aus Äther umkrystallisiert.

Glänzende Nadeln, in Benzol und Chloroform sehr leicht löslich, der Schmelzpunkt lag zunächst bei 104°, bei 100° sinterte die Substanz; nach dem Erkalten und wieder Erstarren lag der Schmelzpunkt genau bei 100°.

Ein zur Kontrolle aus Osotriazol nach von Pechmann hergestelltes Benzoylprodukt hatte genau denselben Schmelzpunkt, ebenso ein Gemenge der beiden Benzoylderivate.

Bei der Analyse der Benzoylverbindung gaben

0,1117 gr 25 ccm N bei 726 mm B und 21° C

für $C_9H_7N_3O$=173

berechnet:	gefunden:
N 24,30	24,30

D.

Einwirkungsprodukte von Diacetyl auf Paraoxyphenylhydrazin.

Das zu den Versuchen nötige p-Oxyphenylhydrazin wurde nach den Angaben von Reissenegger[1]) und Altschul[2]) hergestellt.

Diacetyl-p-oxyphenylmonohydrazon.

$$CH_3 . C - CO . CH_3$$
$$\|$$
$$N$$
$$|$$
$$NHC_6H_4 . OH.$$

1 gr Diacetyl und 2,5 gr rohes (ca. 30% NaCl enthaltendes) p-Oxyphenylhydrazinchlorhydrat und 2 gr Natriumacetat, je in 6 ccm Wasser gelöst, werden zusammengebracht. Es scheidet sich alsbald ein gelber, allmählich etwas dunkler werdender Niederschlag ab, der aus sehr verdünntem Alkohol in prächtigen gelblich-grünen Nadeln vom Schmelzpunkt 187° erhalten wird.

Dieselben lösen sich sehr leicht in Alkohol, wenig in Wasser, und geben mit Eisenchlorid erhitzt Diacetyl ab.

In konzentrierter Schwefelsäure lösen sie sich mit grünbrauner Farbe, die mit Kaliumdichromat nach einiger Zeit in rot übergeht (Bülow'sche Hydrazonreaktion).

Analyse:

I. 0,1345 Substanz gaben 0,3091 CO_2 und 0,077 H_2O
II. 0,0908 „ „ 12 ccm N bei 16,7° C. und 735 mm B

für $C_{10}H_{12}N_2O_2 = 192$

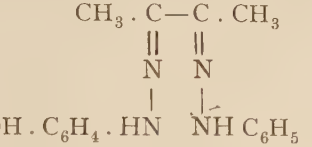
1) Ann. der Chem. 221—317 [1883].

2) J. pr. Chem. [1898]. 201. Nach meiner Erfahrung erhält man die besten Ausbeuten von dem so empfindlichen Körper, wenn man die Reduktion des diazophenolsulfonsauren Kalis durch Zinkstaub und Eisessig bei möglichst gelinder Wärme ausführt und bei der ganzen Operation womöglich allen Luftsauerstoff ausschliesst, indem man im Kohlensäurestrom arbeitet.

berechnet:	gefunden:
C 62,5	62,7
H 6,2	6,4
N 14,6	14,8

Aus diesem Hydrazon kann durch Zusatz von Phenylhydrazin ein monohydroxyliertes, durch p-Oxyphenylhydrazin ein dihydroxyliertes Osazon erhalten werden.

Diacethylmono-p-oxyphenylosazon



1 gr p-Oxyphenylhydrazon wird in wenig verdünntem Alkohol gelöst und die noch warme Lösung mit 0,56 gr Phenylhydrazin, gelöst in 12 Tropfen Eisessig und wenig Alkohol, versetzt. Die zunächst klare Lösung scheidet nach einiger Zeit flimmernde weisse Blättchen ab vom Schmelzpunkt 167°.

Kleine weisse Blättchen, in viel heissem Alkohol löslich; beim Aufbewahren färben sie sich bräunlich und nehmen durch teilweise Zersetzung schwachen Anilingeruch an. In konzentrierter Schwefelsäure lösen sie sich mit braungrüner Farbe und geben auf Zusatz eines Tropfens Dichromatlösung Bülow'sche Reaktion.

Analyse:

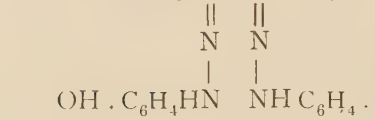
I. 0,1710 Substanz gaben 0,4251 CO_2 und 0,0972 H_2O

II. 0,1647 „ „ 28,7 ccm N bei 13° C und 744 mm B

für $C_{16}H_{18}N_4O = 282$

berechnet:	gefunden:
C 68,1	67,8
H 6,4	6.3
N 19,9	20,1

Diacetyl-di-p-oxyphenylosazon



2 gr obigen Hydrazons werden in 80%igem Alkohol gelöst, eine verdünnt alkoholische Lösung von 3 gr salzsaurem p-Oxyphenylhydrazin warm zugesetzt, gepulvertes entwässertes Natriumacetat zugefügt und geschüttelt. Nach kurzem Stehen wird vom abgeschiedenen Chlornatrium abfiltriert und bei Seite gestellt.

Es scheiden sich allmählich weisse Blättchen ab; dieselben werden abgesaugt, mit verdünntem Alkohol gewaschen und im Vakuumexsiccator getrocknet.

Die Ausbeute ist nicht gut.

Weisse Blättchen vom Schmelzpunkt 178°, an der Luft ziemlich bald sich bräunend unter Zersetzung. In viel Alkohol in der Wärme unter teilweiser Zersetzung löslich.

Die Lösung in Schwefelsäure ist gelbbraun und wird mit Dichromat gelbrot.

Analyse der mit Alkohol gewaschenen, nicht umkrystallisierten Substanz:

I. 0,0991 Substanz gaben 0,2325 CO_2 und 0,0536 H_2O

II. 0,0710 „ „ 11,8 ccm N bei 728 mm B und 16° C

für $C_{16}H_{18}N_4O_2$ = 298

berechnet:	gefunden:
C 64,4	64,0
H 6,0	6,0
N 18,8	18,7

Gegen Oxydationsmittel verhalten sich die Osazone ganz ähnlich, indem sie sofort die charakteristischen Rotfärbungen der Osotetrazine geben, namentlich auf Alkalizusatz tritt die Färbung sehr schön auf, doch gelingt es nicht, die Osotetrazine zu isolieren, da sie sich sehr rasch zersetzen.

Versuch zur Darstellung eines Osazons aus Diacetyl und Phenylhydrazin-p-sulfosäure.

Durch Einwirkung von 1 Molekül Diacetyl auf 2 Molekül Phenylhydrazin-p-sulfosäure konnte eigentümlicherweise weder ein Hydrazon noch ein Osazon erhalten werden. Weder durch längeres Kochen mit oder ohne Zusatz von Eisessig oder Alkali noch durch Erhitzen im Einschmelzrohr.

Es wurde eine orangerote Lösung erhalten, der Diacetylgeruch war zwar verschwunden, doch wurde der grösste Teil der Säure beim Erkalten wieder unverändert zurückgewonnen. Beim Verdunsten der roten Lösung hinterblieb ein gelber, sehr leicht in Alkohol löslicher, amorpher Firnis.